



<p>(51) 国際特許分類6 H01J 11/02, 17/49, 9/227, 1/62, C09K 11/64, 11/80, 11/78, 11/59</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/24999</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月20日 (20.05.99)</p>																					
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04976</p> <p>(22) 国際出願日 1998年11月5日 (05.11.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/304184</td> <td>1997年11月6日 (06.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/335353</td> <td>1997年12月5日 (05.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/347465</td> <td>1997年12月17日 (17.12.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/140</td> <td>1998年1月5日 (05.01.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/51722</td> <td>1998年3月4日 (04.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/132983</td> <td>1998年5月15日 (15.05.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/193000</td> <td>1998年7月8日 (08.07.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 青木正樹(AOKI, Masaki) [JP/JP] 〒562-0024 大阪府箕面市栗生新家5-12-1 Osaka, (JP)</p>		特願平9/304184	1997年11月6日 (06.11.97)	JP	特願平9/335353	1997年12月5日 (05.12.97)	JP	特願平9/347465	1997年12月17日 (17.12.97)	JP	特願平10/140	1998年1月5日 (05.01.98)	JP	特願平10/51722	1998年3月4日 (04.03.98)	JP	特願平10/132983	1998年5月15日 (15.05.98)	JP	特願平10/193000	1998年7月8日 (08.07.98)	JP	<p>加道博行(KADO, Hiroyuki) [JP/JP] 〒532-0033 大阪府大阪市淀川区新高1-15-34-107 Osaka, (JP)</p> <p>鈴木茂夫(SUZUKI, Shigeo) [JP/JP] 〒573-0093 大阪府枚方市東中振2-9-1-315 Osaka, (JP)</p> <p>河村浩幸(KAWAMURA, Hiroyuki) [JP/JP] 〒576-0022 大阪府交野市藤が尾5-28-9 Osaka, (JP)</p> <p>大谷光弘(OHTANI, Mitsuhiro) [JP/JP] 〒591-0024 大阪府堺市向陵中町3-8-31 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 青山 稔, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/304184	1997年11月6日 (06.11.97)	JP																					
特願平9/335353	1997年12月5日 (05.12.97)	JP																					
特願平9/347465	1997年12月17日 (17.12.97)	JP																					
特願平10/140	1998年1月5日 (05.01.98)	JP																					
特願平10/51722	1998年3月4日 (04.03.98)	JP																					
特願平10/132983	1998年5月15日 (15.05.98)	JP																					
特願平10/193000	1998年7月8日 (08.07.98)	JP																					
<p>(54) Title: PHOSPHOR MATERIAL, PHOSPHOR MATERIAL POWDER, PLASMA DISPLAY PANEL, AND PROCESSES FOR PRODUCING THESE</p>																							
<p>(54) 発明の名称 蛍光体材料、蛍光体材料粉体及びプラズマディスプレイパネルとそれらの製造方法</p>																							
<p>(57) Abstract</p> <p>An improvement of a phosphor layer in mainly the luminance and chromaticity of plasma displays by using phosphor particles which are platy or have an appropriate particle diameter distribution to thereby increase the percentage of loading with the phosphor particles. In an aluminate phosphor containing barium as a base material and europium as an activator, the amount of europium serving as a luminescence center is controlled by using base materials in an appropriate proportion, and heat resistance is improved by appropriately regulating the amount of europium replacement, and durability is improved by appropriately regulating the amount of strontium replacement.</p>																							

(57)要約

本発明は主として、プラズマディスプレイの輝度および色度の改善を目的とした蛍光体層の改良に関する。蛍光体層に板状の蛍光体粒子を用いる、あるいは、蛍光体粒子の粒径分布を適当にすることで、蛍光体粒子の充填率を高くする。また、母体材料としてBaを含み、Euを付活材としたアルミン酸塩蛍光体においては、母体材料の組成比を適当にすることで発光中心であるEuの量を制御し、Euの置換量を適当にすることで耐熱性を改善し、Srの置換量を適当にすることで耐久性の改善を行う。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レント	SL シェラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルギナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴェトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明 細 書

5 蛍光体材料、蛍光体材料粉体及びプラズマディスプレイパネルとそれらの製造方法

技術分野

本発明は、高効率で発光する蛍光体材料及び蛍光体材料粉体、並びに表示デバイスなどに用いるプラズマディスプレイパネルとそれらの製造方法に関するものである。

10 背景技術

一般的にテレビに用いるディスプレイとして、まず従来から用いられているCRTがあるが、CRTは解像度・画質の点でプラズマディスプレイパネルや液晶に対して優れているものの、奥行きと重量の点で40インチ以上の大画面にはあまり向いていない。また、液晶は消費電力が少なく、駆動電圧も低いという優れた性能を有しているが、画面の大きさや視野角に限界がある。

これに対して、プラズマディスプレイパネルは、奥行きや視野角の問題点は存在しないため、大画面ディスプレイの実現が可能であり、すでに40インチクラスの製品が開発されている（例えば、機能材料1996年2月号Vol. 16, No. 2, 7ページ参照）。

20 このプラズマディスプレイパネルの従来の構成について図面を参照しながら説明する。図23は、交流型（AC型）のプラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。

図23において、41は、フロントカバープレート（前面ガラス基板）であり、この前面ガラス基板41上に表示電極42が形成されている。さらに、表示電極42が形成されているフロントカバープレート41は、誘電体ガラス層43及び酸化マグネシウム（MgO）からなる保護層44により覆われている（例えば、特開平5-342991号公報参照）。

また、45は、バックプレート（背面ガラス基板）であり、この背面ガラス基板45上には、アドレス電極46および隔壁47、球状の蛍光体層48が設けら

れており、49が放電ガスを封入する放電空間となっている。蛍光体層はカラー表示のために、赤、緑、青の3色の蛍光体層が順に配置されている。上記各蛍光体層は、放電によって発生する波長の短い紫外線（波長147nm）により励起発光する。

- 5 又、現在プラズマディスプレイパネルの蛍光体層48には、赤色として(YGd)BO₃:Eu、青色としてBaMgAl₁₀O₁₇:Eu、緑色としてZn₂SiO₄:Mnが使用されている（例えば、エレクトロニクス実装技術 1997. 7, Vol 13, No 7, PP 23-26）。

- 10 そして、上記した現行の40～42インチクラスのプラズマディスプレイパネルの輝度は、NTSCの画素レベル（画素数640×480個、セルピッチ0.43mm×1.29mm、1セルの面積0.55mm²）において、150～250cd/m²である（例えば、機能材料1996年2月号Vol. 16, No. 2, 7ページ7参照）。また最近では、上記した現行の40～42インチクラスのプラズマディスプレイパネルのNTSCの画素レベルにおいて、250～450cd/m²のものも発表されている（例えば、フラットパネルディスプレイ 1997, Part 5-1, PP 198～199）。これに対して従来のCRT
15 では500cd/m²程度の輝度を得ることが可能と言われている。

- また、近年期待されているフルスペックのハイビジョンテレビの画素レベルでは、画素数が1920×1125となり、セルピッチも42インチクラスで、
20 0.15mm×0.48mmで1セルの面積は0.072mm²の細かさになる。同じ42インチの大きさをプラズマディスプレイパネルのハイビジョンテレビを作製した時、1画素の面積でNTSCと比較すると、1/7～1/8の細かさとなる。この結果、42インチのハイビジョンテレビ用のプラズマディスプレイパネルを従来通りのセル構成で作製した場合、パネル発光効率は、NTSCの場合
25 に比べて1/7～1/8程度になり、0.15～0.17lm/W程度に低下する。

したがって、同じ蛍光体と、ガス組成、ガス圧を使用して42インチのハイビジョンテレビをプラズマディスプレイパネルで作製すると輝度が30～40cd/m²と低くなることが予想され、輝度に対する改善が望まれる。

以上のように、プラズマディスプレイパネルによってハイビジョンテレビのような画素の小さなテレビを作製するにあたり、現行のNTSCの場合と同等の明るさにしようと思えば、輝度を大幅に向上させなければならない。

また、蛍光体材料に関しては、以下の課題が存在する。

- 5 第1に各色の蛍光体材料によって輝度が異なるという問題点がある。

すなわち、プラズマディスプレイパネル用の蛍光体としては、赤、緑、青の各色について数種類の蛍光体が検討されているが、現在までのところ、いずれの材料においても緑が最も輝度が高く、青が低くなっている。

- 10 例えば、赤色蛍光体として $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 、緑色蛍光体として $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}$ 、青色蛍光体として $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ を用いた場合、(Euの量0.15) 各色の輝度比は、約赤：緑：青＝2：3：1となる。色温度が5000度程度と低くなる。

- 15 したがって従来のプラズマディスプレイパネルでは、輝度の高い緑色蛍光体の発光を回路上で抑えて白バランスを改良し色温度を高めている。しかし、このような対応により、輝度の高い蛍光体の輝度を抑えた分だけ、プラズマディスプレイパネルの全体としての明るさが暗くなる。

すなわち、蛍光体のうち特に輝度の低い青色の輝度を向上させることができれば、緑色や赤色の輝度を落さずに色温度を上げることが出来、青色の輝度を向上させることが極めて有効である。

- 20 第2に、従来のプラズマディスプレイパネルでは、蛍光体層の形成は、蛍光体粒子を含有したインクを印刷法で塗布して作製したり、もしくは、蛍光体粒子を含有した感光性シートをコートすることによって作製している。いずれの方法においても、インクまたはシート中に存在する有機バインダー成分を除去するために、蛍光体層形成後に500℃前後で焼成する必要がある。さらに、フロントカバープレートとバックプレートを接着するために、再度400℃以上の焼成プロセスが必要である。
- 25

これらの焼成プロセスにおいて、使用される蛍光体はある程度の熱変化を起こし、輝度または色度の劣化を起こす。

以上のように、プラズマディスプレイパネルでは、その製造上必要となる焼成

プロセスでの蛍光体材料の熱劣化という問題が存在する（例えば、第263回蛍光体同学会予稿集PP9～13、1996年、オプトニクス 1997年、No 6、PP149～155）。

5 これらの焼成プロセスにおいて、使用される蛍光体はある程度の熱変化を起こし、輝度または色度の劣化を起こす。特に現在青色蛍光体として用いられている $Ba_{(1-x)}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の熱劣化が顕著である。

さらに、この青色蛍光体として用いられている $Ba_{(1-x)}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、プラズマディスプレイパネルの励起光である波長の短い真空紫外線（波長147nm、172nm）によって損傷を受けやすく、パネル点灯時間と共に発光強度が低下し、寿命の面で問題が残っている。

10 以上のように、プラズマディスプレイパネルの青色蛍光体材料では、その製造上必要となる焼成プロセスでの蛍光体材料の熱劣化と寿命が短いという課題が存在する。

このような問題に対して、蛍光体の熱劣化を改善する工夫もなされている。

15 例えば、光技術コンタクトVol. 34 No. 1（1996）P. 23～24には、従来から $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ が優れた青色蛍光体として知られていたが、パネル動作中の劣化と色度変化が問題となっていたことや、この点を改善するものとして $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ が開発され、パネル製作時の焼成による輝度劣化も改善されたことが記載されている。

20 しかしながら、ディスプレイの高品位化への要求が高まる中で、プラズマディスプレイパネルにおいても、輝度や画質を向上させるために、更に蛍光体層の輝度や色度の劣化を抑えて、発光強度（輝度を色度のy値で割った値）を向上させる技術が望まれている。

発明の開示

25 本発明の第1の目的は、高輝度の蛍光体材料及び蛍光体材料粉体、特にプラズマディスプレイパネルに適した蛍光体材料及び蛍光体材料粉体とそれらの製造方法を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、高輝度で信頼性の高いプラズマディスプレイパネルを提供することにある。

本発明の第1のプラズマディスプレイパネルは、上記した第1の目的を達成するために、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

上記蛍光体層に含まれる青色、赤色及び緑色の蛍光体粒子の少なくとも一色の蛍光体粒子が板状粒子であることを特徴とする。

従来のプラズマディスプレイパネル用の蛍光体は、一般的に、結晶が球状に成長されやすい高温（この焼成温度は、蛍光体の組成によって変わるが、例えば1200℃以上であった。）で長時間焼成されて作製されていた。したがって、従来のプラズマディスプレイパネルに用いられていた蛍光体粒子は、粒子径の大きな（5～10μm程度）球状に近い形状を有していた。このような球状に近い蛍光体粒子は、従来のCRTや蛍光灯のように透過型方式においては、蛍光体粒子の球間を可視光を透過させる必要があるために好都合であった。

しかしながらプラズマディスプレイパネルは、放電によって発生する短波長の紫外線（147，173nm）により、蛍光を発生させ、その発光を紫外線の照射方向に出力する反射型パネルとなっているため、球状に近い蛍光体粒子を蛍光体層として使用すると隔壁や隔壁底部への被覆率が低くなり、紫外線を十分有効に利用できないことになる。尚、明細書において被覆率とは、蛍光体層が形成される壁面を、蛍光体層の蛍光体材料又は蛍光体粒子がどの程度隙間なく覆っているかを示す指標をいうものとし、被覆率が高いほど蛍光体層に照射される光のうち、蛍光体材料及び蛍光体粒子に吸収される割合が多くなる。

これに対して、本発明に係る第1のプラズマディスプレイパネルのように、板状の蛍光体粒子、すなわち板厚に対して板径の方が大きい、いわゆる扁平な粒子を用いると、蛍光体層において、隔壁及び底部に対する蛍光体粒子の被覆率が高くなるため蛍光体層の紫外線吸収量を増大させることができる。したがって、本発明に係る第1のプラズマディスプレイパネルは、従来例に比較して、輝度を向上させることができる。また、波長が143nmや173nmの紫外線は、CRTに用いられている電子線と異なり、放電空間に接する蛍光体層の表面層（0.

1 μm 以下)しか進入できないために(例えば月刊LCD Intelligence 1996, 9月号 P58)蛍光体層における蛍光体粒子の充填率及び被覆率を高めることができる本発明の構成は、蛍光体層の表面層においてより多くの紫外線を吸収する上で極めて有効である。

- 5 また、本発明に係る第1のプラズマディスプレイパネルでは、蛍光体層における蛍光体粒子の被覆率や充填率を高めることができるので、蛍光体層の発光強度を高めることができ、しかも、蛍光体粒子自身が可視光の反射膜として作用しているために、蛍光体の充填率を高めることによって、反射輝度の向上も同時に計ることができる。そして、この効果は、全ての色の蛍光体層に板状の蛍光体粒子
10 を用いることにより顕著に得られる。

 このように、本発明に係る第1のプラズマディスプレイパネルは、板状の蛍光体粒子を含む蛍光体層を形成しているので、蛍光体層の紫外線を吸収する効率の向上をさせることができ、プラズマディスプレイパネルの輝度を向上させることができる。

- 15 上記のように板状をした蛍光体粒子を得るためには、蛍光体を作製するときの焼成条件や出発原料又は焼成雰囲気を変えることにより容易に作製できる。即ち、焼成温度をある程度高くし、かつ短時間焼成を行うことにより、蛍光体のごく表面の結晶性が良好でかつ板状比(板径/板厚)を大きくした蛍光体粒子を得ることが出来る。

- 20 また、青色、緑色は、元来その結晶系態が6方晶系であるため(例えば、蛍光体ハンドブック P219, P225, オーム社)、6角板状の蛍光体粒子を比較的得やすいが、赤色は立方晶系であるため板状の蛍光体粒子が得にくいものである。しかしながら、赤色の板状の蛍光体粒子は、水酸化イットリウム($\text{Y}_2(\text{OH})_3$)等を出発原料にすることによって比較的容易に作成することができる。
25 る。

 なお、あまり、板厚が薄すぎたり板径が小さすぎると、蛍光体粒子が凝集するため、かえって輝度が低下してしまう。従って、より高輝度のプラズマディスプレイパネルを構成するために、本発明に係る第1のプラズマディスプレイパネルにおいては、蛍光体粒子の板径および板厚は、各色によって多少の違いはあるが、

我々の検討によると以下のように設定することが好ましい。

すなわち、前記青色の蛍光体粒子として、一般式が $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ ($0.03 \leq x \leq 0.25$) で表される蛍光体を主成分とする板状粒子を用いることができるが、その板径は $0.3 \mu m \sim 6 \mu m$ 、板厚は $0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 、
5 板厚に対する板径の比（板径／板厚）は $3 \sim 25$ であることが好ましい。

尚、一般式 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光体は、 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ と表記されるものである。

前記緑色蛍光体粒子として、一般式が $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ ($0.01 \leq x \leq 0.05$) で表される蛍光体を主成分とする板状粒子を用いることができるが、
10 その板径は $0.3 \mu m \sim 6 \mu m$ 、板厚は $0.1 \mu m \sim 2 \mu m$ 、板厚に対する板径の比（板径／板厚）は $3 \sim 25$ であることが好ましい。

尚、一般式が $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ で表される蛍光体は、 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ と表記されるものである。

前記赤色蛍光体粒子として、一般式が $Y_{1-x}Eu_xBO_3$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) で表される蛍光体を主成分とする板状粒子を用いることができるが、その平均板径は $0.5 \mu m \sim 6 \mu m$ 、板厚は $0.2 \mu m \sim 2 \mu m$ 、板厚に対する板径の
15 比（板径／板厚）は $2.5 \sim 15$ である事が好ましい。

尚、一般式が $Y_{1-x}Eu_xBO_3$ で表される蛍光体は、 $YBO_3 : Eu^{3+}$ と表記されるものである。

また、上記のように板状比が大きな蛍光体粒子では、吸収する紫外線量に対して十分な発光点を確保するために、付活剤を多めに添加して作製することが望ましい。
20

また、本発明の第1のプラズマディスプレイパネルにおいて、前記放電空間は、前記背面パネルにプラズマ溶射法によって形成された隔壁によって仕切ることにより形成でき、前記各蛍光体層は、蛍光体粒子と、溶剤および樹脂バインダーを含んでなる蛍光体インクをノズルから連続的に噴出させて乾燥した後に焼成することにより上記隔壁及び上記放電空間の底面に形成することができる。
25

また、本発明の第1のプラズマディスプレイパネルにおいて、前記隔壁は、アルミナ (Al_2O_3)、スピネル ($MgO \cdot Al_2O_3$)、ジルコン (ZrO_2) から

なる群から選ばれた1つの白色材料からなる第1層と、酸化クロム (Cr_2O_3) , アルミナ・チタニア ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$) , 酸化クロム-酸化コバルト ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--CoO}$) , 酸化クロム-酸化マンガン ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MnO}_2$) , 酸化クロム-酸化鉄 ($\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$) からなる群から選ばれた1つの黒色材料からなる第2層とを含んでいることが好ましい。

さらに、板状の蛍光体粒子を用い、かつこの粒子をインクジェット法（インクを連続的に細管から填出させる方法）によって、上部を黒色（第2層）とした隔壁内部に塗布することによってより高輝度で高コントラストなパネルが得られる。

また、本発明に係る第1のプラズマディスプレイパネルの製造方法は、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイパネルの製造方法であって、

前記蛍光体粒子、溶剤、樹脂バインダ及び分散剤を含む蛍光体インクをノズルから噴出させて前記蛍光体層を形成する工程を含むことを特徴とする。

前記第1のプラズマディスプレイパネルの製造方法において、前記蛍光体インクの粘度を15～1000センチポイズに調整することが好ましい。

また、前記第1のプラズマディスプレイパネルの製造方法では、前記樹脂バインダーとしてエチルセロース又はアクリル樹脂を用いることが好ましい。

また、本発明に係る第1の蛍光体材料は、プラズマディスプレイパネル用青色蛍光体材料であって、一般式 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ で表される蛍光体、一般式 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$ で表される蛍光体、一般式 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{O}_{18}$ で表される蛍光体及び一般式 $\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Mg}_5\text{Al}_{18}\text{O}_{35}$ で表される蛍光体からなる群から選ばれたいずれか1つからなり、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ でかつ層状をしたことを特徴とする。

従来の青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ は、 β -アルミナ構造またはマグネトプラムバイト構造を有する層状化合物である（例えば、蛍光体ハンドブック（株）オーム社 昭和62年12月15日 PP225）。

すなわち、この従来の青色蛍光体材料は、バリウム（Ba）を含有する層（R

層)とバリウム(Ba)を含まない層(スピネル層, S層)が交互に配置された結晶構造(板状結晶)を持ち、発光中心であるユーロピウムイオン(Eu^{2+})は、Baイオンの格子位置に置換される(スピネル層中には、Euイオンは置換されない。)。

5 そこで、我々は、青色発光中心である Eu^{2+} を含有する層(Baを含有する層)が β -アルミナ構造中に多く存在する結晶系であればあるほど輝度が上ると考え、第1の蛍光体材料を完成させたものである。すなわち、青色のプラズマディスプレイパネル用の蛍光体材料である、本発明に係る第1の蛍光体材料は、Baを含有する層が従来の $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 系の母体より多い、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{O}_{18}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Mg}_5\text{Al}_{18}\text{O}_{35}$ 、 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$ 等の結晶構造を有する β -アルミナまたは、マグネトプラムバイト構造の結晶系を母材として、これら結晶のBaの位置にEuを置換することにより輝度の向上を計ったものである。

10 また、本発明に係る第2のプラズマディスプレイパネルは、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

15 前記蛍光体層を構成する青色蛍光体は、 $0.01 \leq x \leq 0.1$ であるとしたときに、一般式 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ で表される蛍光体、一般式 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$ で表される蛍光体、一般式 $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{O}_{18}$ で表される蛍光体及び一般式 $\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Mg}_5\text{Al}_{18}\text{O}_{35}$ で表される蛍光体からなる群から選ばれた、一種又は2種以上の蛍光体を含むことを特徴とする。

20 従来の青色蛍光体である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ において、Ba層中のBaイオンと置換される発光中心のEuイオンの量は、この第2のプラズマディスプレイパネルに用いた青色蛍光体とは異なり、10原子%~15原子%付近のものが通常用いられている。

25 これは、 Eu^{2+} イオンの置換量を多くする程初期輝度は向上するが(例えば、「ナショナル テクニカル レポート 第34巻 第2号 1997年4月第70頁」(National Technical Report Vol. 34, No 2, Apr. 1997 PP 70)), Euイオン量が10at%をこえる

と、蛍光体焼成工程（500℃～600℃）において輝度が劣下するため、10 at %～15 at %付近をEuイオンの添加量としているのである（例えば、「オプトロニクス」1997年 第6号第154頁（OPTRONICS 1997, No 6, PP 154））。

- 5 しかしながら、我々は、種々の検討の結果以下のことを見出した。すなわち、パネルの画質の面から見れば、輝度と同時に色度の評価も重要であり、これらをパラメータとして持つ発光強度（輝度を色度のy値で割った値）の評価が重要となる。

- 10 また、発光強度で比較すれば、500℃前後の焼成後では、10 at %以下ではほぼ同等の値となる。プラズマディスプレイパネルではさらに、前面と背面のパネルを接着するために400℃前後の焼成が必要となり、この過程でEu²⁺イオンの置換量を本発明の構成のようにすることで、従来の蛍光体膜よりも発光強度の高い蛍光体膜を実現することが可能となる。特に10 at %以下、1 at %以上で輝度、色度ともに良好なパネルが得られる。すなわち、本発明に係る第2の
- 15 プラズマディスプレイパネルは、これらの結果から、Baイオンと置換できるEuイオンの量はBaの含有量の10 at %以下にすることにより蛍光体焼成工程による青色蛍光体の熱劣下の防止を計っている。

- 20 以上のように本発明に係る青色蛍光体材料を用いれば、輝度および耐熱性の高い蛍光体膜が形成され、プラズマディスプレイパネル作製時の、焼成プロセスで熱劣化が抑えられ、輝度が高く、画質の良好なプラズマディスプレイパネルが実現できる。

- 25 また、本発明に係る第1の蛍光体材料粉体は、蛍光体粒子と前記蛍光体粒子の平均粒径より小さい平均粒径の非発光白色粒子が混合されていることを特徴とする。

- 25 従来の蛍光体材料粉体は、蛍光体粒子のみで構成されている。これらの蛍光体粒子から構成される蛍光体層は、蛍光体の粒径が小さくなるほど層内での蛍光体粒子の充填率が向上し、その結果、膜内部での反射効果が大きくなり、発生した可視光を有効に層前面から取り出すことが可能であった。

しかし、一方では蛍光体粒子が小さくなるほど粒子の比表面が大きくなるため

に、結晶欠陥が発生しやすくなり、発光特性が劣化し、蛍光体層全体として考えた場合、これらがトレードオフの関係となる。

これに対し本発明の第1の蛍光体材料粉体のように蛍光体粒子とその蛍光体粒子より粒径の小さな非発光白色粒子を混合した蛍光体材料を用いると、比較的大きな粒径の蛍光体粒子で効率良く発光し、しかも層を構成にした場合に、比較的大きな粒径の蛍光体粒子間に比較的小さな粒径の非発光白色粒子が詰まり充填率が向上し、結果として層内での反射率が向上し、発光した可視光を効率よく層前面に取り出すことが可能となる。

尚、本発明の第1の蛍光体材料粉体においては、蛍光体粒子の平均粒径が1.5 μm 以上5 μm 以下であり、非発光白色粒子の平均粒径が1.5 μm 以下であることが好ましい。また、蛍光体粒子の平均粒径が、非発光白色粒子の平均粒径の2倍以上であることが好ましい。

さらに、蛍光体粒子の平均粒径が、非発光白色粒子の平均粒径の5倍以上にすることで充填率をさらに向上させることができる。

また、粒子の粒径分布の平均粒径をA、最小粒子を d_{\min} 、最大粒径を d_{\max} とし、 $x = 100A / (A + d_{\max} - d_{\min})$ で表されるx(%)を粒径集中度と定義したとき、蛍光体粒子または非発光白色粒子の少なくともいずれかの粒径分布の粒径集中度が50%以上100%以下にすることが好ましく、これによって、大きな蛍光体粒子間の隙間を小さな非発光白色粒子で効果的に充填することができる。

さらに、それぞれの分布の粒径集中度が80%以上100%以下にすることでさらに充填率を向上させることができる。

さらに、充填率の向上させるために、非発光白色粒子の総数が、蛍光体粒子の総数よりも少ないことが好ましい。

また、上記蛍光体粒子は、一般式が $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ で表される青色蛍光体としてもよい。

また、上記蛍光体粒子は、一般式が $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ で表される緑色蛍光体としてもよい。

また、上記蛍光体粒子は、一般式が $\text{Ba}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ で表される緑色蛍

光体とすることができる。

また、上記蛍光体粒子は、一般式が $Y_{1-x}Eu_xBO_3$ で表される赤色蛍光体としてもよい。

5 また、上記蛍光体粒子は、一般式が $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yBO_3$ で表される赤色蛍光体としてもよい。

また、粒子形状が球状もしくは略球状の蛍光体粒子または非発光白色粒子を用いることで充填率を向上させることができる。

また、非発光白色粒子として、可視光反射率の高い Al_2O_3 または TiO_2 を用いると効果的である。

10 本発明に係る第3のプラズマディスプレイパネルは、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、前記蛍光体層が本発明に係る第1の蛍光体材料粉体を含んでなることを特徴とする。以上のように本発明に係る第1の蛍光体材料粉体を用いた第3のプラズマディスプレイパネルでは、
15 形成される蛍光体層における蛍光体材料粉体の充填率が高くでき、反射特性の良好な層にできる。従って、該第3のプラズマディスプレイパネルでは、蛍光体によって発生した可視光をパネル全面に有効に取り出すことが可能となり、輝度および発光効率を高くできる。

20 また、本発明の第3のプラズマディスプレイパネルにおいては、前記蛍光体層の膜厚が $5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であることが好ましい。

本発明に係る第2の蛍光体材料粉体は、蛍光体粒子の集合体からなる蛍光体材料粉体であって、前記蛍光体粒子の粒径分布におけるピーク粒径を D_p としたときに、ピーク粒径 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の分布数（分布数量）が、
25 ピーク粒径 D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の分布数よりも小さいことを特徴とする。

従来の蛍光体材料粉体は、一般的にピークにおける粒径を中心としてほぼ対称の粒径分布を有している。蛍光体材料粉体を含む蛍光体層は、その充填率が高いほど層内部での反射効果が大きくなり、発生した可視光を有効に層前面から取り

出すことが可能となる。本発明に係る第2の蛍光体材料は、粒径分布における比較的大きな粒子を減らし、粒径分布を上述のようにすることで、蛍光体粒子の隙間に小さな蛍光体粒子が緻密に充填され、発光した可視光を効率よく層前面から取り出すことが可能となる。

5 なお、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、ピーク粒径 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の分布数が、ピーク粒径 D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の分布数の70%以下であることが好ましい。

10 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体において、ピーク粒径 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の分布数が、ピーク粒径 D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の分布数の50%以下にすることがさらに好ましく、これによって充填率をさらに向上させることができる。

15 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体は、蛍光体粒子の集合体からなる蛍光体材料であって、前記蛍光体粒子の粒径分布における、ピークの粒径を D_p 、最小粒径を D_{min} 、最大粒径を D_{max} としたときに、 $D_{max}-D_p$ が、 D_p-D_{min} よりも小さくなるような粒度分布を有することを特徴とする。

 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記($D_{max}-D_p$)が、上記(D_p-D_{min})の0.5倍よりも小さくなるような粒度分布を有することが好ましい。

20 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記($D_{max}-D_p$)が、上記(D_p-D_{min})の0.3倍よりも小さくなるような粒度分布を有することがさらに好ましい。これによって、蛍光体粒子の充填率はより向上させることができる。

 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、蛍光体粒子の粒径分布のピーク粒径 D_p が $1.5\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であることが好ましい。

25 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子が紫外線で励起され可視光を発光する蛍光体からなっているもよい。

 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子が、一般式が $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ で表される青色発光蛍光体からなっているもよい。

また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子が、一般式が $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ で表される緑色発光蛍光体からなっているともよい。

5 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子が、一般式が $Ba_{1-x}Mn_xAl_{12}O_{19}$ で緑色発光蛍光体からなっているともよい。

また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子が一般式が $Y_{1-x}Eu_xBO_3$ で表される赤色発光蛍光体からなっているともよい。

また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子が、一般式が $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yBO_3$ で表される赤色発光蛍光体であってもよい。

10 また、本発明に係る第2の蛍光体材料粉体においては、上記蛍光体粒子の形状が球状もしくは略球状であることが好ましく、これによって、より高い充填率が得られる。

本発明に係る第4のプラズマディスプレイパネルは、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、前記蛍光体層が本発明に係る第2の蛍光体材料粉体を含んで構成されていることを特徴とする。これによって、形成される蛍光体層の充填率が高くでき反射特性の良好な層とできる。その結果、発生した可視光をパネル全面から有効に取り出すことが可能となり、
15 輝度および発光効率の高いプラズマディスプレイパネルが実現できる。

本発明に係る第4のプラズマディスプレイパネルは、前記蛍光体層の膜厚が $5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であることが好ましい。

20 本発明の第2の蛍光体材料は、一般式が $Ba_{(1-x)}Sr_yMg_zAl_bO_c:Eu_x$ で表される蛍光体材料において、 x が 0.08 以下、 0.01 以上であることを特徴とする。

従来の青色蛍光体である $Ba_{(1-x)}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ などの蛍光体材料では、一般的に Eu^{2+} イオンの置換量は x は $0.1 \sim 0.15$ のものが用いられている。

これは、 Eu^{2+} イオンの置換量を多くするほど初期輝度は向上するが、耐熱性

は、 Eu^{2+} イオンの置換量を少なくするほど向上する傾向にあるために、 500°C 前後の焼成プロセス後では、 x が $0.1 \sim 0.15$ 付近で最も膜の輝度が高くなるためである。

5 一方、パネルの画質の面から見れば、輝度と同時に色度の評価も重要であり、これらをパラメータとして持つ発光強度（輝度を色度の y 値で割った値）の評価が重要となる。

発光強度で比較すれば、 500°C 前後の焼成後では、 x が 0.1 以下でほぼ同等の値となる。

10 プラズマディスプレイパネルではさらに、前面と背面のパネルを接着するために 400°C 前後の焼成が必要となり、この温度が 500°C 前後の蛍光体焼成温度よりも低いにもかかわらず、発光強度の劣化を起こす。したがって Eu^{2+} イオンの置換量を本発明の構成のようにすることで耐熱性を高めることによって、従来の蛍光体膜よりも発光強度の高い蛍光体膜を実現することが可能となる。本発明は、このことを新規に見出して完成させたものである。

15 本発明に係る第2の蛍光体材料では、 x が 0.075 以下、 0.02 以上であることが好ましく、より好ましくは、 x が 0.06 以下、 0.03 以上とする。

$\text{Ba}_{(1-x)}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の寿命（耐紫外線性）は、一般的に Eu^{2+} イオンの置換量が多くなるほど長くなる傾向にある。しかし、上記ように耐熱性とトレードオフの関係にある。 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の寿命は Ba の一部
20 を Sr に置き換えることで改善することができる。したがって Eu^{2+} イオンの置換量を本発明の第2の蛍光体材料のように低下させて、同時に Sr の置換量を本発明のようにすることで、従来の蛍光体よりも耐熱性が高く、しかも長寿命の蛍光体を実現することが可能となる。

25 また、本発明に係る第2の蛍光体材料においては、 y が 0.2 以下、 0.01 以上であることが好ましく、より好ましくは、 y が 0.15 以下、 0.02 以上とし、よりいっそう好ましくは、 y が 0.1 以下、 0.02 以上とする。

さらに、 $x+y$ が 0.2 以下、 0.05 以上であることが好ましく、より好ましくは、 $x+y$ が 0.15 以下、 0.09 以上とする。

また、本発明に係る第2の蛍光体材料においては、上記一般式中の a が 1 、 b

が10、cが17であってもよいし、上記一般式中のaが1、bが14、cが23であってもよい。

さらに、本発明に係る第2の蛍光体材料では、プラズマディスプレイパネルに適用する場合は、紫外線で励起され可視光を発光するようにすることが好ましく、
5 さらに好ましくは、波長が200nm以下の真空紫外線で励起され可視光を発光するようにする。

本発明に係る第5のプラズマディスプレイパネルは、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、
10

上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層において、該蛍光体粒子が本発明に係る第2の蛍光体材料を含んでなることを特徴とする。

以上のように本発明の第2の蛍光体材料を用いれば、耐熱性および耐久性の高い蛍光体層が形成され、プラズマディスプレイパネル作製時の、焼成プロセスで熱劣化および点灯中の発光強度劣化が抑えられ、発光強度が高く、長寿命で画質の良好なプラズマディスプレイパネルを実現できる。
15

また、本発明に係る第5のプラズマディスプレイパネルにおいて、上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、少なくとも1回の400℃以上の焼成工程を経て作製されていてもよい。

また、本発明に係る第5のプラズマディスプレイパネルにおいて、上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、少なくとも1回の500℃以上の焼成工程を経て作製されていてもよい。
20

また、本発明に係る第5のプラズマディスプレイパネルにおいて、上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、少なくとも2回以上の焼成工程を経て作製されていてもよい。この場合、上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、2回目の焼成温度が1回目の焼成温度よりも低いことが好ましい。
25

またさらに、本発明に係る第3の蛍光体材料は、母体材料中の一部が Eu^{2+} イオンで置換されてなる蛍光体材料であって、その置換対象となる元素に対して Eu^{2+} イオンの置換量が8at%以下であることを特徴とする。

また、本発明に係る第3の蛍光体材料において、上記置換対象となる元素に対するEu²⁺イオンの置換量が1～6at%であることが好ましい。

一般式がBaMgAl_yO_zで表される蛍光体をはじめとして、母体材料中の置換対象の元素が不活剤としてのEu²⁺イオンによって置換された青色蛍光体材料において、従来は、置換対象の元素に対するEu²⁺イオンの置換量が10～15at%のものが用いられてきた。

本発明に係る第3の蛍光体材料は、上記本発明の蛍光体材料を用いて蛍光体層を形成することによって、従来よりも輝度並びに発光強度を向上させることができ、そして、このような蛍光体材料を青色蛍光体材料として用いると、プラズマディスプレイパネルの画質及び輝度を向上が可能となることを見出して完成させたものである。

以上のように本発明の第3の蛍光体材料は、母体材料中の置換対象の元素がEu²⁺イオンで置換された蛍光体材料、特に組成式がBaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺で表される蛍光体において、置換対象の元素(Ba)に対するEu²⁺イオンの置換量を8at%以下、好ましくは1～6at%に設定することによって、従来よりも耐熱性の高い蛍光体膜を形成し、蛍光体層の輝度並びに発光強度を向上させることを可能としたものである。

これによって、プラズマディスプレイパネルを作製する際に、蛍光体材料を塗布した後、焼成してバインダを焼失させて蛍光体層を形成し、その後パネルを封着する工程でも焼成がなされても、すなわち、蛍光体材料が2度以上焼成にさらされても、Eu²⁺イオンの置換量を上記のように小さい範囲に設定しておくこと、高輝度及び高発光強度が得られる。

また、本発明の第3の蛍光体材料は、母体材料としてBaMgAl_yO_zを用いることが好ましく、この場合においても、Baに対するEu²⁺イオンの置換量を8at%以下、好ましくは1～6at%に設定する。

また、本発明の第3の蛍光体材料において、上記母体材料であるBaMgAl_yO_zにおけるyの値が10、zの値が17であることが好ましい。

また、上記母体材料であるBaMgAl_yO_zにおけるyの値が14、zの値が23であってもよい。

本発明に係る第6のプラズマディスプレイパネルは、互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

- 5 上記蛍光体層に含まれる青色の蛍光体粒子が、本発明に係る第3の蛍光体材料からなることを特徴とする。

10 このように本発明に係る第3の蛍光体材料を青色蛍光体材料として用いると、プラズマディスプレイパネル作製時の焼成プロセスにおける蛍光体層の熱劣化が抑えられ、プラズマディスプレイパネルの画質及び輝度を向上させることができる。

また、本発明に係る蛍光体層の形成方法は、基板上に蛍光体層を形成する方法であって、

- 15 母体材料である $BaMgAl_2O_4$ のBa元素の一部が Eu^{2+} イオンによって置換されてなりかつ、Baに対する Eu^{2+} イオンの置換量が8at%以下である蛍光体材料を、バインダと共に前記基板上に配設する蛍光体配設ステップと、

前記蛍光体材料が配設された基板を焼成する焼成ステップとからなることを特徴とする。

また、本形成方法において、前記蛍光体配設ステップは、

- 20 前記蛍光体材料からなる粒子とバインダとを混合したインクまたはシートを、前記基板上にコートする工程とすることができる。

本発明に係るプラズマディスプレイパネルの第2の製造方法は、第1のパネル基板上に、母体材料である $BaMgAl_2O_4$ のBa元素の一部が Eu^{2+} イオンによって置換されてなりかつ、Baに対する Eu^{2+} イオンの置換量が1～6at%である蛍光体材料を、バインダと共に配設する蛍光体配設ステップと、

- 25 蛍光体材料を配設した第1のパネル基板を焼成する焼成ステップと、

前記焼成ステップ後の第1のパネルに第2のパネル基板を重ねて封着する封着ステップとを備えることを特徴とする。

また、上記第2の製造方法において、前記蛍光体配設ステップでは、

前記蛍光体材料からなる粒子とバインダとを混合してなるインクまたはシート

を、第1のパネル基板上に配設する工程とすることができる。

さらに、上記第2の製造方法において、前記封着ステップは、前記焼成ステップ後の第1のパネルに第2のパネル基板を封着剤を介して重ね、焼成することによって封着する工程とすることができる。

5 図面の簡単な説明

図1Aは、本発明に係る実施の形態1の交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

図1Bは、実施の形態1の蛍光体層の模式的な断面図である。

10 図1Cは、従来例のプラズマディスプレイパネルにおける蛍光体層の模式的な断面図である。

図2は、実施の形態1のプラズマディスプレイパネル表示装置のブロック図である。

図3A～図3Fは、実施の形態1における隔壁の形成方法を示す図である。

図4は、実施の形態1におけるプラズマ溶射を示す図である。

15 図5は、実施の形態1におけるインク塗布装置とその動作を模式的に示す図である。

図6は、実施の形態1における複数のノズルを有するインク塗布装置の動作を示す図である。

20 図7は、本発明に係る実施の形態2のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の特性を示すグラフである。

図8Aは、本発明に係る実施の形態2のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の組成比に対する相対輝度を示すグラフである。

図8Bは、本発明に係る実施の形態2のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の組成比に対する発光強度を示すグラフである。

25 図9は、本発明に係る実施の形態2のプラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

図10は、本発明に係る実施の形態3のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料粉体の粒度分布を示すグラフである。

図11は、本発明に係る実施の形態3のプラズマディスプレイパネルの概略断

面図である。

図12は、従来例のプラズマディスプレイパネルに用いられている蛍光体材料粉体の粒度分布を示すグラフである。

5 図13は、本発明に係る実施の形態4のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料粉体の粒度分布を示すグラフである。

図14は、本発明に係る実施の形態4のプラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

図15は、従来例のプラズマディスプレイパネルに用いられている蛍光体材料粉体の粒度分布を示すグラフである。

10 図16Aは、本発明に係る実施の形態5のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料 ($\text{Ba}_{0.95-x}\text{Sr}_{0.05}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) の耐熱特性を示すためのグラフである。

15 図16Bは、本発明に係る実施の形態5のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料 ($\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$) の耐熱特性を示すためのグラフである。

図17は、従来例のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の耐熱特性を示すためのグラフである。

図18は、本発明に係る実施の形態5のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の耐久性を示すためのグラフである。

20 図19は、本発明に係る実施の形態5のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の耐熱特性を示すためのグラフである。

図20は、本発明に係る実施の形態5のプラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

25 図21は、本発明に係る実施の形態6のプラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

図22Aは、本発明に係る実施の形態6のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の組成比に対する相対輝度を示すグラフである。

図22Bは、本発明に係る実施の形態6のプラズマディスプレイパネルに用いた蛍光体材料の組成比に対する発光強度を示すグラフである。

図 2 3 は、従来例の交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

実施の形態 1

5 図 1 A は、本発明の実施の形態 1 に係る交流面放電型プラズマディスプレイパネル (PDP) の概略断面図である。図 1 A ではセルが 1 つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが交互に多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構成されている。

10 このプラズマディスプレイパネルは、前面ガラス基板 1 1 上に放電電極 1 2 と誘電体ガラス層 1 3 が配された前面パネルと、背面ガラス基板 1 5 上にアドレス電極 1 6、隔壁 1 7、板状蛍光体を用いた蛍光体層 1 8 が配された背面パネルとを張り合わせ、前面パネルと背面パネルの間に形成される放電空間 1 9 内に放電ガスが封入された構成となっており、このプラズマディスプレイパネルは、図 2 に示す駆動回路によって、放電電極 1 2 とアドレス電極 1 6 に印加して駆動する
15 ようになっている。

尚、放電電極 1 2 はアドレス電極 1 6 と直交マトリックスを組むように設けられている。

(前面パネル 1 0 1 の作製)

20 前面パネル 1 0 1 は、前面ガラス基板 1 1 上に放電電極 1 2 を形成し、その上を鉛系又はビスマス系の誘電体ガラス層 1 3 で覆い、更に誘電体ガラス層 1 3 の表面に保護層 1 4 を形成することによって作製する。

放電電極 1 2 は銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し焼成することによって形成する。

25 鉛系の誘電体ガラス層 1 3 は、例えば、70 重量%の酸化鉛 [PbO]、15 重量%の酸化硼素 [B₂O₃]、10 重量%の酸化珪素 [SiO₂] 及び 5 重量%の酸化アルミニウムと有機バインダ [α-ターピネオールに 10%のエチルセルローズを溶解したもの] とを混合してなる組成物を、スクリーン印刷法で塗布した後、560℃で 20 分間焼成することによって膜厚約 20 μm に形成する。

保護層 1 4 は、酸化マグネシウム (MgO) からなるものであって、例えば、

スパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって、例えば、0.5～1.0 μm の膜厚に形成する。

（背面パネル102の作製）

5 背面ガラス基板15上に、放電電極12と同様にスクリーン印刷法を用いて、アドレス電極16を形成する。

隔壁17は、スクリーン印刷法などの方法で作製することができるが、以下に説明するように、溶射法によって形成することもできる。

図3A～図3Fは、溶射法による隔壁の形成方法を示す図である。まず、アドレス電極16を形成した背面ガラス基板15（図3A）の表面を、アクリル系感光樹脂でできたドライフィルム81で覆う（図3B）。
10

フォトリソグラフィによって、ドライフィルム81をパターンニングする。即ち、ドライフィルム81の上にフォトマスク82を被せて、隔壁を形成しようとする部分だけに紫外光（UV）83を照射し（図3C）、現像することによって、隔壁を形成する部分のドライフィルム81を除去し、隔壁を形成しない部分だけにドライフィルム81のマスクを形成する（図3D参照）。なお、現象は、1%程度
15 のアルカリ水溶液（具体的には炭酸ナトリウム水溶液）中で行う。

そして、これに隔壁の原材料であるアルミナ（ Al_2O_3 ）、スピネル（ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ジルコン（ ZrO_2 ）をプラズマ溶射する。又プラズマディスプレイパネルのコントラストを向上させるために、アルミナ、スピネル、ジルコンの上に同じく黒色の Cr_2O_3 、 TiO_2 、 CoO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 等の酸化物
20 やこれらの混合物を溶射することが出来る。

図4はプラズマ溶射を示す図である。このプラズマ溶射装置90では、陰極91と陽極92の間に電圧を印加して、陰極91の先端にアーク放電を発生させ、その中にアルゴンガスを送り込み、プラズマジェットを発生させる。

25 そして、原材料（アルミナや Cr_2O_3 、 TiO_2 等）の粉末をこの中に送り込んで、原材料をプラズマジェットの中で溶融して基板15の表面に吹き付ける。

これによって、基板15の表面には、原材料の溶射膜84が形成される。

このようにして、膜84が形成された基板15（図3E）を、剥離液（水酸化ナトリウム溶液）に浸して、ドライフィルム81のマスクを除去する（リフトオ

フ法)。これに伴って、原材料の膜 8 4 の中、ドライフィルム 8 1 のマスク上に形成された部分 8 4 b は除去され、基板 1 5 上に直接形成された部分 8 4 a だけが残る、これが隔壁 1 7 となる (図 3 F)。

そして、隔壁 1 7 の間の溝に蛍光体層 1 8 を形成する。この蛍光体層 1 8 の形成方法については後で詳述するが、ノズルから蛍光体インクを連続的に噴射しながら操作する方法で蛍光体インクを塗布し、焼成することによって形成する。

なお、本実施の形態 1 のプラズマディスプレイパネルを、40 インチクラスのハイビジョンテレビに適用しようとした場合、隔壁の高さは 0.1 ~ 0.15 mm、隔壁のピッチは 0.15 ~ 0.3 mm とする。

10 (パネル張り合わせによるプラズマディスプレイパネルの作製)

次に、このように作製した前面パネル 1 0 1 と背面パネル 1 0 2 とを封着用ガラスを用いて張り合わせると共に、隔壁 1 7 で仕切られた放電空間 1 9 内を高真空 (例えば 8×10^{-7} Torr) に排気した後、放電ガス (例えば He-Xe 系、Ne-Xe 系の不活性ガス) を所定の圧力で封入することによってプラズマディスプレイパネルを作製する。

15 次に、プラズマディスプレイパネルを駆動する回路ブロック (パネル駆動回路 1 5 1, 1 5 2, 1 5 3) を図 2 に示すように実装して、プラズマディスプレイパネル表示装置を作製する。

20 なお、本実施の形態 1 では、放電ガスにおける Xe の含有量を 5 体積%とし、封入圧力を 500 ~ 800 Torr の範囲に設定する。

(蛍光体層の形成方法について)

図 5 は、蛍光体層 1 8 を形成する際に用いるインク塗布装置 2 0 の概略構成図である。

25 図 5 に示されるように、インク塗布装置 2 0 において、サーバ 2 1 には蛍光体インクが貯えられており、加圧ポンプ 2 2 は、このインクを加圧してヘッド 2 3 に供給する。ヘッド 2 3 には、インク室 2 3 a 及びノズル 2 4 が設けられており、加圧されてインク室 2 3 a に供給されたインクは、ノズル 2 4 から連続的に噴射されるようになっている。

このヘッド 2 3 は、金属材料を機械加工並びに放電加工することによって、イ

ンク室23aやノズル24の部分も含めて一体成形されたものである。

蛍光体インクは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶剤成分を必要に応じて、界面活性剤、シリカ等が適度な粘度となるように調合されたものである。

5 蛍光体インクを構成する蛍光体粒子としては、一般的にプラズマディスプレイパネルの蛍光体層に使用されているものを用いることができる。その具体例を以下に示す。

青色蛍光体： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

緑色蛍光体： $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 又は $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

赤色蛍光体： $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 又は $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

10 ノズル24の目づまりや粒子の沈殿を抑制するために、蛍光体インクに用いる板状蛍光体粒子の平均板径は $6\mu\text{m}$ 以下とするのがよい。また、蛍光体層において、良好な発光効率を得るために、蛍光体粒子の平均板厚 $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ とすることが好ましい。又、蛍光体粒子の板状比（板径／板厚）は、 $3\sim 25$ とすることが好ましい。

15 また、蛍光体インクの粘度は 25°C で 1000 センチポアズ以下（ $15\sim 1000$ センチポアズ）の範囲内に調整することが望ましい。

また、添加剤として使用するシリカの粒径は $0.01\sim 0.02\mu\text{m}$ で、添加量は $1\sim 10$ 重量%が好ましく、更に、分散剤を $0.1\sim 5$ 重量%添加することが望ましい。

20 インク塗布装置20において、ノズル24の口径は、ノズルの目詰まりを防止するために $45\mu\text{m}$ 以上でかつ隔壁17間の溝幅Wよりも小さくし、通常は $45\sim 150\mu\text{m}$ 範囲に設定することが望ましい。

なお、サーバ21内では、インク中の粒子が沈殿しないように、サーバ21内に取り付けられた攪拌機（不図示）でインクが混合攪拌されながら貯蔵されてい

25 る。

加圧ポンプ22の加圧力は、ノズル24から噴射されるインクの流れが連続流となるように調整する。

ヘッド23は、背面ガラス基板15上を走査されるようになっており、このヘッド23の走査は、本実施の形態1ではヘッド23を直線駆動するヘッド走査機

構（不図示）によってなされる。また、本実施の形態1では、ヘッド23を固定しておいて、ガラス基板を直線駆動するようにしてもよい。このように、ヘッド23を走査しながら、ノズル24からインクを連続的なインク流25（ジェットライン）を形成するように噴射することによって、ガラス基板上にインクがライン状に均一的に塗布される。

なお、インク塗布装置20において、図6に示すように、ヘッド23に複数のノズル24を設置し、各ノズル24から並行してインクを噴射しながら走査するような構成とするもできる（図6において、矢印Aが走査方向）。このように複数のノズル24を設ければ、1回の操作で複数のインクのライン25を塗布することができる。

このようにして、インク塗布装置20による蛍光体インクの塗布は、背面ガラス基板15上を隔壁17に沿って、赤、青、緑の各色ごとに行う。そして、赤、緑、青の蛍光体インクを順に所定の溝に塗布して乾燥した後、パネルを焼成（約500℃で10分間）することによって、蛍光体層18が形成される。

このように、蛍光体層18は、従来のインクジェット法のようにインクが液滴となって塗布されるのではなく、インクが連続的に塗布されて形成されているので、層の厚さを均一にできる。

尚、このようなインク塗布装置20において、1つのヘッドに赤、青、緑の3つのインク室及び各色のノズルを設けて、3色の蛍光体インクを並行して噴射するような構成にすれば、一回の走査で3色の蛍光体インクを塗布することもできる。

次に、蛍光体層18に用いる蛍光体粒子について説明する。

本実施の形態1で用いる蛍光体粒子は、組成は従来から用いられている金属酸化物からなるもので、各色蛍光体粒子の具体的な組成としては、青色蛍光体粒子には、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ を結晶骨格とし、付活剤として所定量のユーロピウムEuが含有された $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を、赤色蛍光体粒子には、 YBO_3 を結晶骨格とし、付活剤として所定量のEuが含有された $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を、緑色蛍光体粒子には、 Zn_2SiO_4 を結晶骨格とし、付活剤として所定量のMnが含有された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ を挙げることができる。

そして、本実施の形態1では、これらの蛍光体粒子として、従来より、板状比（板径と板厚の比（板径／板厚））の大きな（扁平な）蛍光体粒子を用いる。

5 このように板状比の大きな蛍光体粒子を用いることによって、各セルの蛍光体層18において、蛍光体粒子による被覆率を高めることができるので、放電によって発生した紫外線の吸収効率を向上させることができ、パネル輝度の向上を図ることができる。すなわち、図1Cに示すように、例えば、球形の蛍光体粒子181を用いると、紫外線の進行方向（図中模式的に矢印で示している。）における蛍光体粒子181同士の重なる率（被覆率）が比較的小さくなるので、比較的
10 表面から深い位置で蛍光体粒子181に吸収される紫外線の割合が大きくなる。このように、蛍光体層180において、比較的深い位置で、紫外線を吸収した蛍光体粒子181から発生される光は、他の蛍光体粒子181等による吸収のため、表面から放射される割合が減少して、パネル輝度の向上には効果的に寄与することができないので、その結果、蛍光体層180の発光効率が悪くなる。これに対して、本実施の形態1の構成では、蛍光体粒子として板状の蛍光体粒子を用いて
15 いるので、図1Bに示すように、紫外線の進行方向（図中模式的に矢印で示している。）における蛍光体粒子18a同士の重なる率が比較的大きくでき、比較的表面から浅い位置で蛍光体粒子18aに吸収される紫外線の割合が大きくなる。このように、蛍光体層18において、比較的浅い位置で、紫外線を吸収した蛍光体粒子18aから発生される光は、他の蛍光体粒子18a等によって吸収されず
20 に、表面から放射されるので、パネル輝度の向上には効果的に寄与することができる。その結果、本実施の形態1においては、蛍光体層18の発光効率を高くすることができる。

25 このような板状の蛍光体粒子は、従来の場合より比較的高い温度でしかも短時間で焼成することによって蛍光体粒子の板厚方向の結晶成長を抑えることによって作製することができる。

 又、 YBO_3 、 YGdBO_3 等の赤色蛍光体の場合は $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ 等の水酸化物を出発原料にしたり水熱合成方法（高温高圧合成法）によっても、板状の蛍光体粒子の作成が可能である。

 平均板径及び、平均板厚の範囲を限定するのは、平均板径が $0.3\mu\text{m}$ 未満の

場合や、平均板厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の場合、粒子が細かすぎるために蛍光体粒子同志が凝集してしまい、各粒子において紫外線の吸収が隣接する粒子によって阻害され、吸収量が低下するからである。また、平均粒径が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均板厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると、所望の結晶構造に形成されていないものが多くなるので、蛍光体輝度が十分に得られない傾向があるからでもある。

尤も、蛍光体層を形成する際に用いる蛍光体粒子を分散させる溶剤等の組み合わせを工夫することによってある程度は、蛍光体粒子の凝集を抑制することは可能であり、その場合には、更に小さな径で板状比が大きな蛍光体粒子を用いることができる。

次に、本実施の形態1で用いる各色蛍光体粒子の作製方法について説明する。

青色蛍光体粒子は、まず、原料として炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、酸化アルミニウム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)をBa, Mg, Alの原子比で1対1対10になるよう配合する。次に、この混合物に対して、所定量の酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を添加する。そして、適量のフラックス(AlF_3 , BaCl_2)と共にボールミルで混合し、 $1400^\circ\text{C}\sim 1650^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば、 0.5 時間)、弱還元性雰囲気(H_2 , N_2 中)で焼成後、これをふるい分けすることにより、板状の結晶が得られる。

また、焼成温度、 H_2 と N_2 の流量比、焼成時間を変えることによって、板状比を変えることができる。

赤色蛍光体粒子は、原料として水酸化イットリウム $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ と硼酸(H_3BO_3)とY, Bの原子比で1対1になるように配合する。次に、この混合物に対して、所定量の酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を添加し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、空気中 $1200^\circ\text{C}\sim 1450^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば、 1 時間)焼成した後、これをふるい分けすることにより板状の粉体を得られる。

緑色蛍光体粒子は、原料として酸化亜鉛(ZnO)、酸化珪素(SiO_2)をZn, Siの原子比で2対1になるよう配合する。次に、この混合物に対して所定量の酸化マンガン(Mn_2O_3)を添加し、ボールミルで混合後、空気中 $1200^\circ\text{C}\sim 1350^\circ\text{C}$ で所定時間(例えば、 0.5 時間)焼成し、これをふるい分けすることにより、板状の粉体を得られる。

なお、上記板径や板厚は、粉体を電子顕微鏡により観察することができ、明細書において示す値は、電子顕微鏡により求めたものである。

また、赤色蛍光体粒子は、結晶系が立方晶系であるために、六角板状の青色、緑色蛍光体粒子と比べて板状比はやや小さくなるので、赤色蛍光体粒子について
5 は板径をやや小さく設定する必要がある。この板状比は、焼成温度、焼成時間を変えることにより、変えることができる。

なお、上記のように全色について板状比の大きなものを用いることが望ましいが、蛍光体の一色だけで又は2色だけ板状比の大きなものを用いてもよい。

例えば、青色蛍光体粒子のみに板状比が大きいものを用い、赤色及び緑色の蛍
10 光体粒子として、従来の球状の粒子を用いてもよく、このようにしても、パネル輝度の向上を図ることが可能である。

すなわち、従来のプラズマディスプレイパネルにおいては、青色蛍光体の輝度が低いことから、赤色、緑色蛍光体層の塗布量を少なくしたり、シリカなどの添加剤を加えるなどして当該蛍光体層の輝度を低く設定し白バランスを採っていた。
15 このために、パネル輝度は、青色蛍光体の輝度に制約されざるをえなかった。しかしながら、この青色蛍光体粒子として板状粉体を用いることにより、輝度の向上が図れるので、そのような制約を受けることなく全体としての輝度向上をはかることができる。

従って、本発明の構成により、青色の蛍光体層の輝度を向上したことの意義は
20 大きいと言える。

また、本実施の形態1の蛍光体層18はインクジェット法により形成された蛍光体層である。この方法の場合、比較的粘度の低いインクを用いるので、特に従来のように球状で粒径の大きな蛍光体粒子は沈降しやすいので、蛍光体粒子が均一に分散した蛍光体層を隔壁側面に塗布するのは困難であったが、本実施の形態
25 1のように小さい粒径で板状比の大きな蛍光体粒子は、インク中での蛍光体粒子の沈降が少ないため、蛍光体粒子が均一に分散した蛍光体層を隔壁側面に塗布することが可能となり、蛍光体層における蛍光体粒子による被覆率の向上とあわせて輝度向上が可能となる。

最後に板状の蛍光体粒子を使用することと、低粘度のインクを使用することに

より隔壁内に蛍光体インクを注入後の乾燥工程で、板状粒子が積み重なって薄い蛍光体層の膜厚でも、紫外線の進行方向に蛍光体粒子の隙間を作ることなく（図1B参照）、完全に隔壁側面及び底部を蛍光体で被覆できるため蛍光体の総量を少なくすることが出来、パネルのコストダウンにも寄与できる。

- 5 以下、実施の形態1に関する実施例1について説明する。尚、以下の説明において、試料番号1～7はそれぞれ、本発明に係る実施例のサンプルであり、試料番号8～10はそれぞれ、比較例である。また、表1、2、3はそれぞれ、実施例1に用いた青色、赤色及び緑色の蛍光体の作製条件を示している。

10 【表1】

蛍光体の作成条件

試料 番号	青色蛍光体 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$)						
	Euの量X (原子比)	焼成温度 (℃)	焼成時間 (hour)	H_2/N_2 ガス の比	平均板径 (μm)	平均板厚 (μm)	板状比
1	0.03	1400	0.5	0.05	0.3	0.1	3
2	0.05	1450	〃	0.1	1.0	0.15	7
3	0.10	1500	〃	0.15	2.0	0.2	10
4	0.15	1550	0.4	〃	4.0	0.2	20
5	0.25	1600	0.3	〃	6.0	0.24	25
6	0.10	1600	1.5	0.1	5.0	1	5
7	0.15	1650	2.0	0.2	6.0	2	3
8*	0.15	1400	4.0	0.15	3.0	2	1.5
9*	〃	1650	3.0	0.1	7.0	3	2.3
10*	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃

*試料番号8～10は比較例

【表 2】

蛍光体の作成条件

試料番号	赤色蛍光体 ($Y_{1-x}Eu_xBO_3$)					
	Euの量X (原子比)	焼成温度 (℃)	焼成時間 (hour)	平均板径 (μm)	平均板厚 (μm)	板状比
1	0.05	1200	1.0	0.5	0.2	2.5
2	〃	1250	〃	1.0	0.2	5.0
3	0.10	1300	〃	2.0	0.5	4.0
4	〃	1400	0.5	3.0	0.4	7.5
5	0.15	1450	0.3	3.0	0.2	15.0
6	〃	〃	2.0	4.0	1.5	2.7
7	〃	〃	3.0	5.0	2.0	2.5
8*	〃	〃	2.0	4.0	1.5	2.7
9*	0.1	1300	0.5	3.0	0.4	7.5
10*	〃	〃	〃	〃	〃	〃

*試料番号8～10は比較例

【表 3】

蛍光体の作成条件

試料番号	緑色蛍光体 [$(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$]					
	Mnの量X (原子比)	焼成温度 (℃)	焼成時間 (hour)	平均板径 (μm)	平均板厚 (μm)	板状比
1	0.01	1200	0.5	0.3	0.1	3.0
2	〃	1250	1.0	1.0	0.2	5.0
3	0.02	1300	0.5	2.0	0.2	10.0
4	〃	1350	0.3	3.0	0.15	20.0
5	0.05	1350	0.5	4.0	0.5	8.0
6	〃	〃	2.0	6.0	2.0	3.0
7	〃	〃	〃	〃	〃	〃
8*	〃	〃	〃	〃	〃	〃
9*	0.02	1300	0.5	2.0	0.2	10.0
10*	〃	〃	〃	〃	〃	〃

*試料番号8～10は比較例

【表 4】

蛍光体インキの作成条件

試料 番号	放電ガス の組成	樹脂の種類と組成比 (重量%)	溶剤の種類と組成比 (重量%)	分散剤の種類と組成比 (重量%)	シリカの粒径(μm) と重量比(重量%)	インキの粘度セン チポイズ(CP)
1	34	エチルセルロース 5	α-ターピネオール 61	なし	0.01 μm 1.0	15
2	40	アクリル樹脂 10	α-ターピネオール 49.95	なし	0.02 μm 0.05	200
3	57	エチルセルロース 4	ブチルカービトール 38	グリセリルトリオレート 1	なし	1000
4	35.9	エチルセルロース3	ブチルカービトール 60	グリセリルトリオレート 0.1	なし	100
5	50	アクリル樹脂 10	α-ターピネオール 40	"	"	300
6	35	エチルセルロース5	α-ターピネオール 61	なし	"	30
7	"	"	"	"	"	"
8*	"	"	"	"	"	"
9*	"	"	"	"	"	"
10*	"	"	"	"	"	"

*試料番号8~10は比較例

【表 5】

隔壁の作成条件

試料 番号	放電ガスの 組成	黒色隔壁の原料（上部）	黒色隔壁と白色隔壁 の比（上部／下部）
1	アルミナ (Al_2O_3)	酸化クロム (Cr_2O_3)	1/5
2	〃	アルミナ・チタニア ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$)	1/10
3	〃	$\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{CoO}$ (酸化コバルト)	
4	〃	$\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MnO}_2$ (酸化マンガン) + CoO	1/5
5	〃	$\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ (酸化鉄)	1/10
6	ジルコン (ZrO_2)	アルミナ・チタニア ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$)	〃
7	スピネル ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$)	〃	〃
8*	アルミナ (Al_2O_3)	〃	〃
9*	〃	〃	〃
10*	〃	なし	0

【表 6】

パネルの作成条件および特性

試料番号	放電ガスの組成	放電ガス圧 (Torr)	輝度 (cd/m^2)	パネルのコントラスト
1	Ne-Xe (5%)	500	540	450:1
2	〃	600	560	〃
3	〃	800	580	430:1
4	〃	500	590	420:1
5	〃	〃	565	〃
6	〃	〃	570	〃
7	〃	〃	530	450:1
8*	〃	〃	420	430:1
9*	〃	〃	410	〃
10*	〃	〃	425	250:1

試料No. 1～7のプラズマディスプレイパネルは、前述した実施の形態1に基づいて作製したプラズマディスプレイパネルであって、焼成温度焼成時間ガス流量比を変えることで板径、板厚、板状比及び粒子径の異なる蛍光体粒子を形成し、加える付活剤の濃度を種々の値に設定したものである。

- 5 試料No. 1～7のプラズマディスプレイパネルは順に各蛍光体粒子の作製時の焼成温度をより高くして、平均板径を大きく設定してある。又平均板厚は、焼成時間を短かくすることによって小さく設定してある。付活剤の濃度は、各色での濃度範囲においては、輝度に対する影響は少なかった。

10 なお、実施例及び比較例の各プラズマディスプレイパネルにおいて誘電体ガラス層の厚みは20 μm 、MgO保護層の厚みは0.5 μm 、放電電極の電極間距離は0.08 mmに設定した。

試料No. 8～10のプラズマディスプレイパネルは、青色蛍光体粒子の焼成温度と焼成時間をコントロールすることによって板状比を小さく設定してそれ以外は、前記試料No. 7のプラズマディスプレイパネルと同様の設定にしてある。

- 15 又インクの組成はノズルから蛍光体インクを連続的に噴射出来るように粒径や板状比に応じて、樹脂や溶剤又は分散剤等を組み合わせ、インクの粘度を調整してあり、インクの粘度が15センチポイズ～1000センチポイズの間で良好な塗布形状（隔壁側面にも蛍光体層が形成出来る）の蛍光体層が得られた。

20 又溶射法の隔壁作製において、白色のアルミナ (Al_2O_3) やジルコン (ZrO_2) スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) だけを用いても高い輝度が得られるが、白色の隔壁の上部に酸化クロム (Cr_2O_3) や $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, CoO , MnO_2 , Fe_2O_3 等の黒色の隔壁材料を設けることで（試料No. 1～9）パネルのコントラストが改良できる。

25 また、試料No. 1～10の各プラズマディスプレイパネルについて、パネルの輝度を、放電維持電圧が150 V、周波数が30 KHzの放電条件下で測定した。この結果を表6に併記する。

なお、各プラズマディスプレイパネルにおいて、各色の発光層は発光時にパネルの白バランスが取れるように規定してあり、全面白色点灯で輝度を測定した。

コントラストはパネルが点灯していない時としている時とでの輝度比を暗室で

測定した。

試料No. 1～7のプラズマディスプレイパネルおよび試料No. 8～10の
プラズマディスプレイパネルの結果を比較して明らかなように、特に青色の蛍光
体粒子の板径が0.3 μm ～6 μm で、板厚が0.1 μm ～2 μm で板状比が3
5 ～25の範囲にある場合の方が輝度の向上が大きい。

尚、試料No. 9, 10では青色の板状比が小さいために青色の輝度が低く、
したがって赤色、緑色の蛍光体粒子の板状比が7.5, 10と大きくても、パネ
ルの白バランス（色温度900度に設定）を取ると青色の輝度が律則となつてし
まいパネルの輝度向上に役立たなくなるためである。又、隔壁材料の上部に黒色
10 の材料を用いた試料No. 1～9は、すべて白色材料を用いた試料No. 10より
コントラストが向上していることがわかる。

実施の形態2.

図9は、本発明に係る実施の形態2の交流面放電型プラズマディスプレイパネ
ル（PDP）の概略断面図である。図9ではセルが1つだけ示されているが、赤、
15 緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構
成されている。

この実施の形態2のプラズマディスプレイパネルは、前面ガラス基板（フロン
トカバープレート）11上に表示電極12と誘電体ガラス層13、保護層14か
らなる前面パネル101と、背面ガラス基板（バックプレート）15上にアドレ
20 ス電極16、可視光反射層217、隔壁218および蛍光体層219が配された
背面パネル201とを張り合わせ、前面パネル101と背面パネル201の間に
形成される放電空間内に放電ガスが封入された構成となっており、詳細は以下に
示すように作製される。

まず、前面パネル101は、実施の形態1と同様に形成される。

25 （背面パネル201の作製）

背面ガラス基板15上に、銀電極用のペーストをスクリーン印刷し、その後焼
成する方法によってアドレス電極16を形成し、その上にスクリーン印刷法と焼
成によってTiO₂粒子と誘電体ガラスからなる可視光反射層217と、同じくス
クリーン印刷をくり返し行なった後焼成することによって得られたガラス製の隔

壁 218 を所定のピッチで作成する。

そして、隔壁 218 に挟まれた各空間（前面パネル 101 と張り合わせた時に放電空間となる）内に、赤色蛍光体粒子、緑色蛍光体粒子、青色蛍光体粒子の中の 1 つを含む蛍光体層 219 を形成する。この蛍光体層 219 は、実施の形態 1
5 と同様にしてノズルから蛍光体インクを連続的に噴射しながら走査することにより塗布して、塗布後に 500℃前後で空气中で焼成することによって形成する。なお、蛍光体層 219 の形成方法としてはこれ以外にも、蛍光体インクをスクリーン印刷法で塗布する方法や、蛍光体粒子を分散したシートを作製し、これを付着させる方法等によっても形成することができる。

10 尚、本実施の形態 2 のプラズマディスプレイパネルでは、40 インチクラスのハイビジョンテレビに合わせて、隔壁の高さは 0.1～0.15 mm とし、隔壁ピッチは 0.15～0.3 mm とした。また、バックカバー面および隔壁側面に形成した蛍光体層 219 は、平均粒径 0.5～3 μm の蛍光体粒子を含む層とし、厚さ 5～50 μm とした。

15 （パネル張り合わせによるプラズマディスプレイパネルの作製）

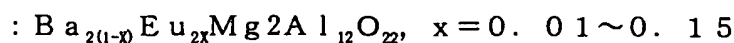
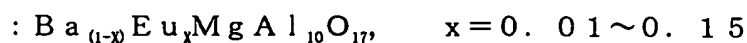
次に、このように作製した前面パネル 101 と背面パネル 201 とを封着用ガラスを用いて前面パネル 101 の表示電極 12 とアドレス電極 16 が直交するように張り合せ、450℃前後で焼成した後、隔壁 218 で仕切られた放電空間内を高真空（ 8×10^{-7} Torr）に排気し、所定の組成の放電ガスを所定の圧力
20 で封入することによってプラズマディスプレイパネルを作製する。

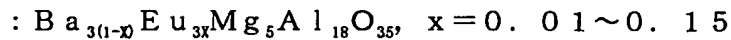
なお、本実施の形態 2 では、ネオン（Ne）－キセノン（Xe）放電ガスにおける Xe の含有量を 5 体積% とし、封入圧力を 500～800 Torr の範囲に設定した。

（蛍光体材料について）

25 本実施の形態 2 では、特に蛍光体インクを構成する青色蛍光体材料として以下のものを使用している。

すなわち、青色蛍光体材料として、





のうちの1種又は2種以上を用い、

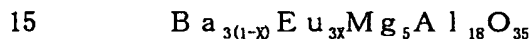
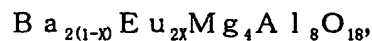
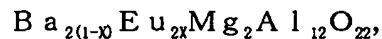
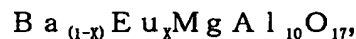
5 また、緑色蛍光体材料、赤色蛍光体材料については、一般にプラズマディスプレイパネルに使用されている蛍光体材料を用いている。その具体例としては、

緑色蛍光体材料： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、

赤色蛍光体材料： $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、

を挙げることが出来る。

10 良好な発光特性の蛍光体層219を得るためには、使用する材料の輝度（Y値）色度（y値）および耐熱性（耐酸化性）の検討が必要である。図8A、図8Bに、



の各青色蛍光体材料において、xの値を変化させた時の焼成プロセス前後の、相対輝度、相対発光強度をそれぞれ示す。また、図7に上記4種の青色蛍光体の $x = 0.05$ の時の輝度を、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ を輝度100として相対輝度で示す。

20 図8A、Bにおいて、相対輝度および相対発光強度は、 $x = 0.1$ の焼成前の膜を100として示している。図8A、B中の実線は焼成前の各青色蛍光体材料の特性、破線は前記青色蛍光体材料を空气中で520℃で焼成した後の特性、一点鎖線は、520℃焼成後にさらに空气中で460℃で焼成した後の特性を示している。

25 焼成後の輝度に関しては $x = 0.1$ 付近が最も高くなるが、色度のy値の変化を考慮した発光強度（輝度/y値）比較では、520℃焼成後には、 $x = 0.1$ 以下でほぼ同等の値となり、さらに460℃焼成を行った後では、 $x = 0.03 \sim 0.06$ 付近で最も高くなった。

このように、発光強度評価において、 $x = 0.08$ 以上では、焼成とともに、

発光強度が減少する傾向であるのに対して、 $X=0.08$ 以下では焼成とともに、発光強度が増加する傾向があり、 $X=0.03\sim0.06$ 付近で最も良好な特性が得られた。

5 この原因としては、Eu量が比較的多いときには、焼成中Eu²⁺イオンが酸化され易いために発光強度が劣化するものと考えられる。一方、Eu量が比較的小さいときは、焼成中のEu²⁺イオンの酸化が少なく、逆に焼成による水分などの不純物の除去や結晶性の向上等により発光強度が向上するものと考えられる。

10 以上の結果より、Ba含有層中のBaイオンと置換出来るEuイオンの量は10at%以下1at%以上であることがわかる。本実施の形態2で用いる各色蛍光体材料は以下のようにして作製できる。青色蛍光体材料である $Ba_{(1-x)}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 、 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}Mg_2Al_{12}O_{22}$ 、 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}Mg_4Al_8O_{18}$ 、 $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_5Al_{18}O_{35}$ の作成は、まず、炭酸バリウム($BaCO_3$)、炭酸マグネシウム($MgCO_3$)、酸化アルミニウム($\alpha-Al_2O_3$)および酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)をそれぞれ所定の原子比になるように配合する。

15 次に、適量のフラックス(AlF_3 、 $BaCl_2$)と共にボールミルで混合し、 $1400^\circ C\sim1650^\circ C$ で所定時間(例えば0.5時間)、還元性雰囲気(H_2 、 N_2 中)で焼成して得る。

20 赤色蛍光体材料は、原料として水酸化イットリウム $Y_2(OH)_3$ と所定量の酸化ユーロピウム(Eu_2O_3)を添加し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、空气中 $1200^\circ C\sim1450^\circ C$ で所定時間(例えば1時間)焼成して得る。

緑色蛍光体材料は、原料として酸化亜鉛(ZnO)、酸化珪素(SiO_2)をZn、Siの原子比2対1になるように配合する。次にこの混合物に所定量の酸化マンガンを(Mn_2O_3)を添加し、ボールミルで混合後、空气中 $1200^\circ C\sim1350^\circ C$ で所定時間(例えば0.5時間)焼成して得る。

25 次に、本実施の形態2に係る実施例2について説明する。

表7において、サンプルNo. 201, 203, 204, 206~208, 210~212, 214~216, 218~220のプラズマディスプレイパネル(PDP)は、実施の形態2に基づいて作製した実施例2に係るプラズマディスプレイパネルであって、青色蛍光体材料($Ba_{(1-x)}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 、 $Ba_{2(1-x)}$

$\text{Eu}_{2x}\text{Mg}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Ba}_{2(1-x)}\text{Eu}_{2x}\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{O}_{18}$, $\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Mg}_5\text{Al}_{18}\text{O}_{35}$) における x を変化させたものである。また、サンプル No 202, 205, 209, 213, 217 のプラズマディスプレイパネルは、比較例に係わるプラズマディスプレイパネルである。

【表7】

サンプル 番号	青色	x の値	赤色	緑色	色温度無調整輝度 (cd/m ²)	色温度調整輝度 (cd/m ²) (9500 °C)
201	Ba _{1-x} Eu _x MgAl ₁₀ O ₁₇	0.01	Y ₂ O ₃ :Eu	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	500	450
202*	Ba _{1-x} Eu _x MgAl ₁₀ O ₁₇	0.005	Y ₂ O ₃ :Eu	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	460	400
203	"	0.05	"	"	520	460
204	"	0.10	"	"	550	350
205*	"	0.15	"	"	560	310
206	Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂	0.01	(Y,Gd)BO ₃ :Eu	"	530	480
207	"	0.05	"	"	550	495
208	"	0.10	"	"	583	371
209*	"	0.15	"	"	593	355
210	Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₂ Al ₈ O ₁₈	0.01	"	"	545	490
211	"	0.05	"	"	567	510
212	"	0.10	"	"	600	406
213*	"	0.15	"	"	610	365
214	Ba _{3(1-x)} Eu _x Mg ₃ Al ₁₈ O ₃₅	0.01	"	"	525	473
215	"	0.05	"	"	546	491
216	"	0.10	"	"	577	367
217*	"	0.15	"	"	588	353
218	Ba _{1-x} Eu _x MgAl ₁₀ O ₁₇	0.05	"	"	560	504
219	Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₂ Al ₁₀ O ₁₇ Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂ Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₄ Al ₈ O ₁₇	0.05	"	"	562	506
220	Ba _{1-x} Eu _x MgAl ₁₀ O ₁₇ Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₂ Al ₁₂ O ₂₂ Ba _{2(1-x)} Eu _x Mg ₄ Al ₈ O ₁₇ Ba _{3(1-x)} Eu _x Mg ₃ Al ₁₈ O ₃₅	0.05	"	"	558	502

尚、表 7 に示した各プラズマディスプレイパネルにおいて、蛍光体層作製後の焼成温度は 520℃、パネル張り合わせ時の焼成温度は 460℃で行った。また、蛍光体層の膜厚は 20 μm、放電ガス圧は 500 Torr (Ne-Xe 5%) に設定した。また、各プラズマディスプレイパネルにおけるパネル輝度は、放電維持電圧が 150 V、周波数が 30 kHz の放電条件で測定した。

なお、表 7 中の色温度無調整輝度とは、すべての色に同じ信号を入力させた場合の白色表示のときの輝度であり、色温度調整輝度とは、白色表示の色温度を 9500 度にするために、各色の信号を調整した場合の輝度である。

本実施例のプラズマディスプレイパネルでは、画質を向上させるために白バランスを取る必要がある。通常、青色が他の色に比較して輝度が低いために、すべての色を同じ信号で点灯させると、色温度は 6000 度前後になり、要求される 9000 度以上にするためには、緑と赤色の輝度を信号調整で落とす必要がある。このときの色温度調整においては、青色の発光強度が強い方が有利となる。

パネルの評価結果より、色温度の調整を行っていないときの輝度（各青色の結晶系で）では、 $x = 0.15$ のパネルの輝度が最も高くなっているが、色温度を調整した後では、 x を 0.08 以下にすることで輝度向上が見られた。

特に $x = 0.05$ および 0.01 のパネルでの輝度向上が大きかった。また、 $x = 0.005$ のパネルでは再び輝度向上が小さくなっている。これは、 Eu^{2+} イオンの量が少なすぎて、紫外線の励起確率が減少するためと考えられる。

実施の形態 3.

以下、本発明に係る実施の形態 3 のプラズマディスプレイパネルについて図面を参照しながら説明する。

図 11 は、本発明に係る実施の形態 3 の交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。この実施の形態 3 のプラズマディスプレイパネルは、実施の形態 2 の蛍光体層 219 に代えて、蛍光体粒子とその蛍光体粒子よりも粒径の小さな非発光白色粒子とを所定の割合で含む蛍光体層 319 を用いて構成した以外は、実施の形態 2 と同様に構成される。このように本実施の形態 3 のプラズマディスプレイパネルは、蛍光体粒子とその蛍光体粒子よりも粒径の小さな非発光白色粒子とからなる蛍光体材料粉体を含む蛍光体層 319 を用いて構

成することにより、後述する種々の優れた効果を有する。尚、蛍光体層 319 は、実施の形態 2 と同様、ノズルから蛍光体インクを連続的に噴射しながら走査する方法で蛍光体インクを塗布し、焼成することによって形成することができる。また、図 3 ではセルが 1 つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構成されている。

以下、蛍光体層 319 について詳細に説明する。

(蛍光体材料について)

本実施の形態 3 において、蛍光体層 319 に含まれる蛍光体粒子としては、一般的にプラズマディスプレイパネルの蛍光体層に使用されているものを用いることができる。その具体例としては、

青色蛍光体粒子： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

緑色蛍光体粒子： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ または $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$

赤色蛍光体粒子： $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ または $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

を挙げることができる。

蛍光体層 319 が良好な発光効率を得るためには、蛍光体粒子と蛍光体粒子よりも粒径の小さな非発光白色粒子を混合してなる蛍光体材料粉体を用いることが有効である（これは我々の知見に基づくものである。）。図 12 に従来の蛍光体材料の粒径分布の概略図を、図 10 に本実施の形態 3 の蛍光体材料粉体の粒径分布の概略図を示す。図 10 において、左の分布が非発光白色粒子の分布 1a であり、右の分布が蛍光体粒子の分布 1b である。

一般的に蛍光体層は、蛍光体粒子の粒径が小さくなるほど層内での蛍光体粒子の充填率が向上し、その結果、層内部での反射効果が大きくなり、発生した可視光を有効に層前面に取り出すことが可能となる。

しかし、一方では蛍光体粒子の径が小さくなるほど粒子の比表面が大きくなるために、結晶欠陥が発生しやすくなり、発光特性が劣化し、蛍光体層全体として考えた場合、これらがトレードオフの関係となる。

そこで、使用する蛍光体材料粉体として、蛍光体粒子と蛍光体粒子よりも粒径の小さい非発光白色粒子との混合粉体を用いることで、比較的大きな粒径の蛍光体粒子で効率良く発光し、しかも層を形成にした場合に、比較的大きな粒径の蛍

光体粒子間に比較的小さな粒径の白色粒子が詰まり充填率が向上し、その結果として層内での反射率を向上させることができ、蛍光体粒子で発光した可視光を効率よく層前面から取り出すことが可能となる。

さらに、蛍光体粒子の平均粒径は結晶欠陥による劣化が顕著に現れないように
5 1. $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、また層内において十分な被覆率を得るために $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが効果的である。さらに非発光白色粒子の平均粒径は1. $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下（もしくは1. $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満）にすることで蛍光体粒子の隙間を効率的に埋めることが可能となる。また、非発光白色粒子の粒径が蛍光体粒子の粒径の $1/2$ 以下程度から充填率が向上し始めるが、 $1/5$ 以下でより効果が顕著となってくる。

さらに充填率向上効果を上げるためには、蛍光体粒子と白色粒子のそれぞれの
10 粒径分布のピーク付近での分布を急峻にすることが有効である。すなわち、それぞれの分布の平均粒径をA、最小粒子を d_{\min} 、最大粒径を d_{\max} とし、 $x = 100A / (A + d_{\max} - d_{\min})$ で表されるx（%）を粒径集中度と定義したとき、それぞれの分布の粒径集中度を高くすることでそれぞれの分布が明
15 確になり、蛍光体粒子間の隙間を非発光白色粒子で充填しやすくなる。粒径集中度が50%付近から前記効果が現れるが、80%以上にすることでより顕著になる。

一般的に、プラズマディスプレイパネルの蛍光体層では、蛍光体粒子を単独で
用いているが、この場合は、実施の形態1、2で示したように、板状の蛍光体粒
20 子を用いることが発光効率を高める上で有効である。しかしながら、本実施の形態3に示したような、蛍光体粒子と非発光白色粒子とを用いる場合は、球状もしくは略球状にすることで、充填率を向上させる効果が顕著に現れる。

本実施の形態3の蛍光体層319では、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると反射率が飽和し
はじめ、また、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下では、被覆率が低下するために輝度低下が見られた。
25 従って、蛍光体層319の膜厚は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

また、本実施の形態3で用いる各色蛍光体粒子は以下のようにして作製できる。
青色蛍光体粒子は、まず、炭酸バリウム（ BaCO_3 ）、炭酸マグネシウム（ MgCO_3 ）、酸化アルミニウム（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）をBa, Mg, Alの原子比で1

対1対10になるように配合する。

次にこの混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を添加する。そして、適量のフラックス (AlF_3 , BaCl_2) と共にボールミルで混合し、 $1400^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ で、所定時間 (例えば、0.5時間)、弱還元性雰囲気 (H_2 , N_2 中) で焼成後、これをふるい分けして得る。

5

赤色蛍光体粒子は、原料として水酸化イットリウム $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ と硼酸 (H_3BO_3) と Y, B の原子比1対1になるように配合する。

次に、この混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を添加し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、空气中 $1200^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ で所定時間 (例えば1時間) 焼成した後、これをふるい分けして得る。

10

緑色蛍光体粒子は、原料として酸化亜鉛 (ZnO)、酸化珪素 (SiO_2) を Zn, Si の原子比2対1になるように配合する。次にこの混合物に所定量の酸化マンガン (Mn_2O_3) を添加し、ボールミルで混合後、空气中 $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で所定時間 (例えば0.5時間) 焼成し、これをふるい分けして得る。

15

上記製法でふるい分けされた所定の平均粒径を有する各蛍光体粒子を、非発光白色粒子と混合することにより、混合粉体を得ることができる。同様に粒径集中度の調整も上記製法で実現することができる。

さらに、通常青色蛍光体粒子や緑色蛍光体粒子を球状とするためには、青色蛍光体粒子では原料として用いる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球状とし、緑色蛍光体粒子では Si O_2 を球状にすることで球状または略球状の蛍光体を作製することができる。また、青色球状蛍光体粒子は、例えば特開昭62-201989号公報、特開平7-268319号公報に記載されるような製造方法で製造することもできる。

20

以下、実施の形態3に基づく実施例3について説明する。

【表 8】

パネルの構成および特性 (蛍光体膜厚 : 20 μm 、放電ガス圧 : 500Torr)

試料番号	青色蛍光体材料 (BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu+TiO ₂)				緑色蛍光体材料 (Zn ₂ SiO ₄ :Mn+TiO ₂)				赤色蛍光体材料 (YBO ₃ :Eu+TiO ₂)				輝度 cd/m ²
	蛍光体 平均粒径 (μm)	TiO ₂ 平 均粒径 (μm)	粒径集中度 (%)	蛍光体 形状	蛍光体 平均粒径 (μm)	TiO ₂ 平 均粒径 (μm)	粒径集中度 (%)	蛍光体 形状	蛍光体 平均粒径 (μm)	TiO ₂ 平 均粒径 (μm)	粒径集中度 (%)	蛍光体 形状	
301	6.0	0.4	60	球状	6.0	0.4	60	球状	6.0	0.4	60	球状	395
302	3.5	2.0	60	球状	3.5	2.0	60	球状	3.5	2.0	60	球状	425
303	3.5	1.2	60	球状	3.5	1.2	60	球状	3.5	1.2	60	球状	510
304	3.5	0.4	40	球状	3.5	0.4	40	球状	3.5	0.4	40	球状	525
305	3.5	0.4	60	球状	3.5	0.4	60	球状	3.5	0.4	60	球状	560
306	3.5	0.4	85	球状	3.5	0.4	85	球状	3.5	0.4	85	球状	590
307	3.5	0.4	85	板状	3.5	0.4	85	板状	3.5	0.4	85	球状	545
308	1.0	0.4	85	球状	1.0	0.4	85	球状	1.0	0.4	85	球状	410
309	6.0		40	球状	6.0		40	球状	6.0		40	球状	360
310	3.5		40	球状	3.5		40	球状	3.5		40	球状	405
311	3.5		40	板状	3.5		40	板状	3.5		40	球状	410
312	3.5		85	球状	3.5		85	球状	3.5		85	球状	380
313	1.0		40	球状	1.0		40	球状	1.0		40	球状	350

表 8 における試料 No. 301～308 のプラズマディスプレイパネルは、前記実施の形態 3 に基づいて作製した本発明に係る実施例のプラズマディスプレイパネルであって、それぞれの粒子粒径、粒径集中度、または粒子形状を変化させたものである。なお、粒径分布は、コールターカウンタ法により、粒径 0.1 μ m きざみで測定したものであり、各 0.1 μ m 間隔の中に含まれる粒子総数から、
5 粒子数割合を算出している。試料 No. 309～313 のプラズマディスプレイパネルは、比較例のプラズマディスプレイパネルである。

なお、非発光白色粒子としては、球状の TiO_2 粒子を用い、各色における蛍光体粒子と TiO_2 粒子の粒子数比率は 2 : 1 とした。

10 なお、前記各プラズマディスプレイパネルにおいて、蛍光体層の膜厚は 20 μ m、放電ガス圧は 500 Torr に設定した。また、各プラズマディスプレイパネルにおけるパネル輝度は、放電維持電圧が 150 V、周波数が 30 kHz の放電条件で測定した。

15 なお、各プラズマディスプレイパネルにおいて、各色の蛍光体層は発光時にパネルの白バランスが取れるように規定してあり、全面白色点灯で輝度を測定した。

試料 No. 301～308 および試料 No. 309～313 の輝度を比較して明らかなように、蛍光体粒子よりも粒径の小さい非発光白色粒子粒径を混合することで輝度が向上することが確認できる。

20 試料 No. 301 では蛍光体粒子の平均粒径が比較的大きいので、厚さ 20 μ m の膜では十分な被覆率が得られないために輝度の向上率は小さかった。また、試料 No. 308 では蛍光体粒子の平均粒径が比較的小さいために蛍光体の結晶欠陥が多くなり輝度の向上率は小さかった。

25 粒径集中度に関しては試料 No. 304～306 および 311、312 からわかるように、比較例 (No. 311、312) では、粒径集中度が低いほど輝度が高かったが、本実施例 (No. 304～306) では、粒径集中度が高いほど輝度が高かった。これは、本実施例の構成では、それぞれの粒子の粒径集中度を高くすることで、蛍光体粒子の隙間に TiO_2 粒子が緻密に充填され、膜の反射率が向上するためと考えられる。一方従来の構成では、粒径集中度が高くなるほど粒径が揃うために、蛍光体間の隙間が大きくなり、膜の反射率が低下したもの

と考えられる。

さらに、蛍光体粒子の形状差では、比較例の構成 (No. 310、311) では大きな輝度差は見られなかったが、本実施例 (No. 306、307) では球状の方が輝度が高かった。これは、蛍光体粒子の形状を球状にすることで板状の
5 蛍光体に比較して、蛍光体粒子の隙間に TiO_2 粒子 TiO_2 粒子が緻密に充填され、膜の反射率が向上するためと考えられる。

なお、本実施例では、緑色蛍光体粒子に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、赤色蛍光体粒子に $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を用いたが、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ や $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を用いた場合でも同様に輝度向上効果が得られた。

10 また、非発光白色粒子として Al_2O_3 を用いた場合でも輝度向上が確認された。ただし、 Al_2O_3 は TiO_2 に比較して反射率が低いために、輝度も数%程度低下した。

実施の形態4.

以下、本発明に係る実施の形態4のプラズマディスプレイパネルについて説明
15 する。図14は、本発明に係る実施の形態4の交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。図14では、セルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構成されている。

この実施の形態4のプラズマディスプレイパネルは、実施の形態2の蛍光体層
20 219に代えて、所定の粒径分布を有する蛍光体粒子からなる蛍光体材料粉体を含んで構成された蛍光体層419を用いて構成した以外は、実施の形態2と同様に構成される。このように本実施の形態4のプラズマディスプレイパネルは、蛍光体層419を用いて構成することにより、後述する種々の優れた効果を有する。尚、蛍光体層419は、実施の形態2と同様、ノズルから蛍光体インクを連続的に
25 に噴射しながら走査する方法で蛍光体インクを塗布し、焼成することによって形成することができる。

(実施の形態4の蛍光体材料について)

本実施の形態4の蛍光体材料には、一般的にプラズマディスプレイパネルの蛍光体層に使用されているものを用いることができる。その具体例としては、

青色蛍光体材料： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

緑色蛍光体材料： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ または $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$

赤色蛍光体材料： $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ または $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

を挙げることができる。

- 5 蛍光体層 419 が良好な発光効率を得るためには、使用するこれらの蛍光体材料粉体の粒径分布のピークにおける粒径を D_p とした場合、 D_p 以上の粒径を有する蛍光体の粒子数が、 D_p 以下の粒径を有する蛍光体の粒子数よりも小さくすることが有効である。図 15 に従来の蛍光体材料粉体の粒径分布の概略図を、図 13 に本実施の形態 4 の蛍光体材料粉体の粒径分布の概略図を示す。

- 10 一般的に蛍光体層は、蛍光体粒子の充填率が高いほど層内部での反射効果が大きくなり、発生した可視光を有効に層前面に取り出すことが可能となる。

- そこで、本実施の形態 4 の蛍光体材料粉体において、比較的小さな蛍光体粒子を多くし、比較的大きな蛍光体粒子を減らすことにより、大きな蛍光体粒子間に小さな粒径の蛍光体粒子が詰まり充填率が向上し、結果として層内での反射率が向上し、発光した可視光を効率よく層前面から取り出すことが可能となる。

- 15 この場合、粒径分布のピークにおける粒径を D_p とした場合、 D_p 以上の粒径を有する蛍光体の粒子数が、 D_p 以下の粒径を有する蛍光体の粒子数の 70% 以下にすることで充填率がより向上し、さらに 50% 以下にすることで顕著になる。

- さらに、粒径分布のピークにおける粒径を D_p 、最小粒径を D_{min} 、最大粒径を D_{max} とした場合、 $D_{max}-D_p$ が、 D_p-D_{min} よりも小さくすることでも同様の効果が得られた。この場合、 $D_{max}-D_p$ が、 D_p-D_{min} の 0.5 倍よりも小さくすることで充填率がより向上し、さらに 0.3 倍よりも小さくすることで顕著になる。

- 20 また、粒径分布におけるピーク粒径は、結晶欠陥による劣化が顕著に現れないように $1.5\mu\text{m}$ 以上、また蛍光体層において十分な被覆率を得るために $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

さらに、このような粒度分布にした場合は、実施の形態 1、2 と異なり、板状よりも、球状もしくは略球状にすることで、前記充填率向上効果が顕著に現れる。

これらの蛍光体材料粉体を用いた蛍光体層の膜厚が、 $50\mu\text{m}$ 以上になると反

射率が飽和しはじめ、従来の粒径分布の蛍光体と輝度に大差がなくなり、また、
5 μm 以下では、被覆率が低下するために輝度低下が起こった。

本実施の形態4で用いる各色の蛍光体材料は以下のようにして作製できる。青色の
5 蛍光体粒子は、まず、炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、酸化アルミニウム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) を Ba , Mg , Al の原子比で1
対1対10になるように配合する。

次にこの混合物に対して所定量の酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を添加する。
そして、適量のフラックス (AlF_3 , BaCl_2) と共にボールミルで混合し、
1 4 0 0℃～1 6 5 0℃で所定時間 (例えば、0.5時間)、弱還元性雰囲気
10 (H_2 , N_2 中) で焼成して得る。

赤色蛍光体粒子は、原料として水酸化イットリウム $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ と硼酸 (H_3BO_3) と Y , B の原子比1対1になるように配合する。次に、この混合物に対して
所定量の酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を添加し、適量のフラックスと共にボール
ミルで混合し、空气中1 2 0 0℃～1 4 5 0℃で所定時間 (例えば1時間) 焼
15 成して得る。

緑色蛍光体粒子は、原料として酸化亜鉛 (ZnO)、酸化珪素 (SiO_2) を Zn , Si の原子比2対1になるように配合する。次にこの混合物に所定量の酸化
マンガン (Mn_2O_3) を添加し、ボールミルで混合後、空气中1 2 0 0℃～1 3
5 0℃で所定時間 (例えば0.5時間) して得る。

20 上記製法で作製された各蛍光体粒子をふるい分けすることにより、所定の粒径
分布を有する蛍光体材料粉体を作製する。

さらに、青色蛍光体粒子や緑色蛍光体粒子を球形にするためには、青色蛍光体
粒子では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、緑色蛍光体粒子では SiO_2 を球状にすることで球状または
略球状の蛍光体を作製することができる。また、青色球状蛍光体粒子は、例え
25 ば特開昭62-201989号公報、特開平7-268319号公報に記載され
るような製造方法で製造することもできる。

以下、実施の形態4に係る実施例4について説明する。

【表 9】

パネルの構成および特性 (蛍光体膜厚 : 20 μ m、放電ガス圧 : 500 Torr)

試番	青色蛍光体材料 (BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu)						緑色蛍光体材料 (Zn ₂ SiO ₄ :Mn)						赤色蛍光体材料 (YB0 ₃ :Eu)						輝度 (cd/m ²)
	Dp (μm)	粒径数割合 (%)		Dmin (μm)	Dmax (μm)	蛍光体 粒子 形状	Dp (μm)	粒径数割合 (%)		Dmin (μm)	Dmax (μm)	蛍光体 粒子 形状	Dp (μm)	粒径数割合 (%)		Dmin (μm)	Dmax (μm)	蛍光体 粒子 形状	
		Dp 以上	Dp 以下					Dp 以上	Dp 以下					Dp 以上	Dp 以下				
401	6.0	30	70	1.5	8.0	球状	6.0	30	70	1.5	8.0	球状	6.0	30	70	1.5	8.0	球状	395
402	3.5	30	70	0.5	5.0	球状	3.5	30	70	0.5	5.0	球状	3.5	30	70	0.5	5.0	球状	510
403	3.5	30	70	0.5	4.0	球状	3.5	30	70	0.5	4.0	球状	3.5	30	70	0.5	4.0	球状	560
404	3.5	40	60	0.5	4.0	球状	3.5	40	60	0.5	4.0	球状	3.5	40	60	0.5	4.0	球状	525
405	3.5	30	70	0.5	4.0	板状	3.5	30	70	0.5	4.0	板状	3.5	30	70	0.5	4.0	球状	500
406	1.0	30	70	0.3	1.5	球状	1.0	30	70	0.3	1.5	球状	1.0	30	70	0.3	1.5	球状	410
407	6.0	50	50	1.5	13.0	球状	6.0	50	50	1.5	13.0	球状	6.0	50	50	1.5	13.0	球状	360
408	3.5	50	50	0.5	8.0	板状	3.5	50	50	0.5	8.0	板状	3.5	50	50	0.5	8.0	球状	375
409	3.5	50	50	0.5	8.0	球状	3.5	50	50	0.5	8.0	球状	3.5	50	50	0.5	8.0	球状	380
410	1.0	50	50	0.3	4.0	球状	1.0	50	50	0.3	4.0	球状	1.0	50	50	0.3	4.0	球状	350

試料No. 401～406のプラズマディスプレイパネルは、前記実施の形態4に基づいて作製した実施例に係るプラズマディスプレイパネルであって、ピークにおける粒径 D_p 、最小粒径 D_{min} 、最大粒径 D_{max} 、粒径分布および蛍光体粒子形状を変化させたものである。

- 5 なお、表9における粒径分布は、コールターカウンタ法により、粒径 $0.1\mu m$ きざみで測定したものであり、各 $0.1\mu m$ 間隔の中に含まれる粒子総数から、粒子数割合を算出している。試料No. 407～410のプラズマディスプレイパネルは、比較例に係るプラズマディスプレイパネルである。

- 10 なお、表9の各プラズマディスプレイパネルにおいて、蛍光体層の膜厚は $20\mu m$ 、放電ガス圧は 500 Torr に設定した。また、各プラズマディスプレイパネルにおけるパネル輝度は、放電維持電圧が 150 V 、周波数が 30 kHz の放電条件で測定した。

 なお、各プラズマディスプレイパネルにおいて、各色の蛍光体層は発光時にパネルの白バランスが取れるように規定してあり、全面白色点灯で輝度を測定した。

- 15 試料No. 401～406および試料No. 407～410の輝度を比較して明らかなように、 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の粒子数を、 D_p 以下の粒径を有する蛍光体の粒子数より少なくしたり、 $D_{max}-D_p$ が、 D_p-D_{min} よりも小さくすることで、輝度向上することが確認できる。これは、本実施例の構成では、比較的粒径の大きい蛍光体粒子の隙間に粒径の小さい蛍光体粒子が
20 緻密に充填され、蛍光体層の反射率が向上するためと考えられる。

 特に、試料No. 403、404の比較より、 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の粒子数が D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の粒子数を70%以下から、さらに50%以下にすることで輝度向上が顕著になることがわかる。

- 25 また、試料No. 402、試料No. 403の比較より、 $D_{max}-D_p$ が、 D_p-D_{min} の0.5倍から、さらに0.3倍よりも小さくすることで輝度向上が顕著となることがわかる。

 なお、試料No. 401ではピーク粒径が比較的大きいために厚さ $20\mu m$ の膜では十分な被覆率が得られないために輝度向上率は小さかった。また、試料No. 406ではピーク粒径が比較的小さいために蛍光体粒子の結晶欠陥が多くな

り輝度向上率は小さかった。

更に、蛍光体粒子の形状差では、比較例の構成（NO. 8、9）では大きな輝度差は見られなかったが、本実施例（No. 3、5）では球状の方が輝度が高かった。これは、蛍光体粒子形状を球状にすることで板状の蛍光体粒子に比較して、比較的粒径の大きい蛍光体粒子の隙間に比較的粒径の小さい蛍光体粒子が緻密に充填され、蛍光体層の反射率が向上するためと考えられる。

なお、本実施例では、緑色蛍光体として $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、赤色蛍光体として $YBO_3:Eu^{3+}$ を用いたが、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ や $(Y_xGd_{1-x})BO_3:Eu^{3+}$ を用いた場合でも同様に輝度向上効果が得られた。

実施の形態5.

以下、本発明に係る実施の形態5のプラズマディスプレイパネルについて説明する。

図20は、本実施の形態5における交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。図20ではセルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構成されている。

この実施の形態5のプラズマディスプレイパネルは、実施の形態2の蛍光体層219に代えて、所定の組成を有する蛍光体材料を含んでなる蛍光体層519を用いて構成した以外は、実施の形態2と同様に構成される。本実施の形態5のプラズマディスプレイパネルは、詳細後述するような所定の組成を有する蛍光体材料を含む蛍光体層519を用いて構成することにより、後述する種々の優れた効果を有する。尚、蛍光体層519は、実施の形態2と同様、ノズルから蛍光体インクを連続的に噴射しながら走査する方法で蛍光体インクを塗布し、焼成することによって形成することができる。また、図20ではセルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構成されている。

以下、蛍光体層519について詳細に説明する。

（蛍光体材料について）

蛍光体材料としては、青色以外は一般的にプラズマディスプレイパネルの蛍光

体層に使用されているものを用いることができる。その具体例としては、

緑色蛍光体材料： $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ または $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$

赤色蛍光体材料： $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ または $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}$

を挙げることができる。

- 5 青色蛍光体材料としては組成が、 $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Sr}_y\text{Mg}_z\text{Al}_b\text{O}_c:\text{Eu}_x$ を用いた。

発光特性の良好な蛍光体層を得るためには、使用するこれらの蛍光体材料の素材の耐熱性の検討が必要である。図16A、図16Bに $\text{Ba}_{0.95-x}\text{Sr}_{0.05}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ の蛍光体材料および $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ におけるxを変化させた時の焼成プロセス前後の、相対発光強度をそれぞれ示す。相対発光強度は、 $\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ の焼成前の発光強度を100として相対比較した。

10

図16A、B中の実線は焼成前の各蛍光体材料の特性、破線は前記蛍光体材料を空气中で520℃で焼成した後の特性、一点鎖線は、520℃焼成後にさらに空气中で460℃で焼成した後の特性を示す。 $\text{Ba}_{0.95-x}\text{Sr}_{0.05}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ および $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ はいずれも同様の傾向を示すが、発光強度の比較では、Srを含まない方が1～2%程度発光強度が高くなった。

15

それぞれの材料での焼成した後の発光強度の比較では、520℃焼成後には、 $x=0.1$ 以下でほぼ同等の値となり、さらに460℃焼成を行った後では、 $x=0.03\sim0.06$ 付近で最も高くなった。

20

このように、発光強度評価では、 $x=0.08$ 以上では焼成とともに、発光強度が減少する傾向であるのに対して、 $x=0.08$ 以下では焼成により、発光強度が増加する場合があります、プラズマディスプレイパネル作製時のように蛍光体材料の加熱が2回以上繰り返されるような場合には、 $x=0.03\sim0.06$ 付近で最も良好な特性が得られた。

25

この原因としては、Eu量が比較的多いときには、焼成中に Eu^{2+} イオンが酸化され易いために、発光強度が劣化するものと考えられる。

一方、Eu量が比較的小さいときは、焼成中の Eu^{2+} イオンの酸化が少なく、逆に焼成による水分などの不純物の除去や、結晶性の向上等により発光強度が向

上するものと考えられる。

尚、Eu量が少ない程耐熱性が向上するという傾向は、 $Ba_{0.95-x}Sr_{0.05}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ に限られるものではなく、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ においてSr量yに関係なく同じ傾向を示し、焼成前の発光強度を考慮した場合、 $x=0.03\sim0.06$ 付近で最も良好な特性が得られた。

さらに、 Eu^{2+} イオンを付活剤とする組成が $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_bO_c:Eu_x$ で表される蛍光体材料は、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ に限られるものではなく、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{14}O_{23}:Eu_x$ 等を用いても同様の結果が得られた。

一方、実施の形態5のプラズマディスプレイパネルに使用する青色蛍光体材料では、寿命の面でも課題があり、使用する蛍光体材料の耐久性の検討が必要である。

図17に、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ の蛍光体材料におけるxを変化させた時の耐久性を示す。縦軸はパネル点灯初期の発光強度を100としたときの5000時間点灯後の発光強度、横軸はxである。

従来の青色蛍光体材料 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ では、耐久性はxの増加に伴って強くなる。これは、Baイオンよりもそれに置換されるEuイオンの方がイオン半径が小さいために、xが増加するに従って、Euと酸素の結合距離が縮まり、結合エネルギーが強くなるためと考えられる。

しかし、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ では耐久性に関するx依存性は、耐熱性に関するx依存性とトレードオフの関係にあり、xは0.1～0.15程度で用いていた。

図18に $Ba_{(0.95-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.05}$ の蛍光体材料におけるyを変化させた時の耐久性を示す。縦軸はパネル点灯初期の発光強度を100としたときの5000時間点灯後の発光強度、横軸はyである。Eu量(x)を一定とした時には、耐久性はyの増加に伴って強くなる。この原因は、Eu依存性の場合と同様に、Baイオンよりもそれに置換されるSrイオンの方がイオン半径が小さいために、yが増加するに従って、Euと酸素の結合距離が縮まり、結合エネルギーが強くなるためと考えられる。

また、図19に $Ba_{0.95-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.05}$ の蛍光体材料を、520℃焼成後にさらに空气中で460℃で焼成した後の、相対発光強度のy依存性を示す。相対発光強度は、 $y=0$ ($Ba_{0.95}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.05}$) の焼成前の発光強度を100として相対比較した。発光強度は、 Sr の増加と共に低下するが、yが0.2までは、 Sr が含まれない蛍光体に比較して8%程度の低下に留まることがわかる。

以上の結果のように、従来の青色蛍光体材料 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ では、耐熱性をあげるためにxを低減すると耐久性が悪くなるという問題があり、これらの兼ね合いから $x=0.1\sim0.15$ で使用していたが、本実施の形態5のように、 Sr を含有させた $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される蛍光体材料において、 Eu 量xを0.08~0.01にして、さらに Sr 量yを0.2~0.01以下にすることで、耐熱性と耐久性がともに従来の蛍光体より向上した蛍光体材料が得られる。

なお、xは0.075以下、0.02以上でさらに耐熱性が向上し、0.06以下、0.03以上で最も良好となる。また、耐熱性と耐久性の総合的な効果ではyは0.15以下、0.02以上でさらに良好になり、0.1以下、0.02以上で最も良好となる。

また、xとyは、それぞれが耐熱性、耐久性に影響を及ぼすことから、これらの影響を考慮した場合、 $x+y$ が0.2以下、0.05以上にすることが望ましく、0.15以下、0.09以上が最適な値であった。

本実施の形態5で用いる各色蛍光体材料は以下のようにして作製できる。青色蛍光体材料は、まず、炭酸バリウム ($BaCO_3$)、炭酸マグネシウム ($MgCO_3$)、酸化アルミニウム ($\alpha-Al_2O_3$)、炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を所定の量だけ混合する。そして、適量のフลักス (AlF_3 , $BaCl_2$) と共にボールミルで混合し、1400℃~1650℃で所定時間 (例えば、0.5時間)、弱還元性雰囲気 (H_2 , N_2 中) で焼成して得る。

赤色蛍光体材料は、原料として水酸化イットリウム $Y_2(OH)_3$ と硼酸 (H_3BO_3) とY, Bの原子比1対1になるように配合する。次に、この混合物に対して

所定量の酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を添加し、適量のフラックスと共にボールミルで混合し、空气中 $1200^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ で所定時間 (例えば1時間) 焼成して得る。

5 緑色蛍光体材料は、原料として酸化亜鉛 (ZnO)、酸化珪素 (SiO_2) を Zn 、 Si の原子比 2 対 1 になるように配合する。次にこの混合物に所定量の酸化マンガン (Mn_2O_3) を添加し、ボールミルで混合後、空气中 $1200^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ で所定時間 (例えば0.5時間) 焼成して得る。

以下、本実施の形態 5 に係る実施例 5 について説明する。

10

【表 10】

パネルの構成および特性 (蛍光体膜厚: $20\mu\text{m}$ 、放電ガス圧: 500Torr)

パネル 番号	青色蛍光体材料 $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}_x$		初期輝度 (cd/m^2)	5000時間後の輝度 (cd/m^2)
	x	y		
501	0.050	0.010	550	490
502	0.050	0.050	550	500
503	0.050	0.150	520	490
504	0.080	0.050	530	490
505	0.050	0	550	480
506	0.100	0	500	460

15 表 10 におけるプラズマディスプレイパネル No. 501~504 のプラズマディスプレイパネルは、実施の形態 5 に基づいて作製した実施例 5 に係わるプラズマディスプレイパネルであって、青色蛍光体材料 $\text{Ba}_{(1-x-y)}\text{Sr}_y\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}_x$ における x および y を変化させたものである。なお、パネル No. 505 および 506 のプラズマディスプレイパネルは、比較例に係わるプラズマディスプレイパネルである。

20 なお、前記各プラズマディスプレイパネルにおいて、蛍光体層作製後の焼成は 520°C 、パネル張り合わせ時の焼成は 460°C で行った。また、蛍光体層の膜厚は $20\mu\text{m}$ 、放電ガス圧は 500Torr に設定した。また、各プラズマディスプレイパネルにおけるパネル輝度は、放電維持電圧が 150V 、周波数が 30

k H z の放電条件で測定した。

なお、表中の輝度とは、白色表示の色温度を 9 5 0 0 度にするために、各色の信号を調整した場合の輝度である。

5 パネルの評価結果により、初期輝度は x および y に影響され $x = 0.05$ で、 y が小さいパネル程輝度が高くなっている。また、5 0 0 0 時間パネル点灯後の輝度では、 $x + y$ の値が大きくなるほど耐久性が向上している。これらの結果、特に、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.05$ (No. 2) のパネルでの輝度向上が大きかった。

発明の実施 6.

10 先ず、発明の実施形態 6 に関する発明の概要を説明する。

上述したように、プラズマディスプレイパネルの蛍光体層には、母体材料を構成する金属元素が部分的に付活剤で置換された構造の蛍光体材料が多く用いられている。例えば、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ で表される青色蛍光体材料においては、母体材料である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ を構成する Ba 元素が Eu^{2+} イオンで置換された構造となっている。

15 従来、このようなタイプの青色蛍光体材料において、上記したとおり、置換対象の元素 (Ba) に対する Eu^{2+} イオンの置換量が 1 0 ~ 1 5 a t % 程度に設定されていたが、その理由は以下のように考察される。

20 蛍光体層は、基本的に、蛍光体材料からなる粒子をバインダと混合して塗布し、その後、5 0 0 °C 前後で焼成を行いバインダを焼失させるという工程を通して行われる。

ここで、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ のような蛍光体材料においては、 Eu^{2+} イオンの置換量を大きく設定するほど、蛍光体材料の初期の輝度は向上する一方、耐熱性が低下するため焼成に伴う蛍光体の輝度や発光強度の低下が大きくなる傾向がある。従って、従来は、焼成後の蛍光体層の輝度及び発光強度が優れた値をとるように、 Eu^{2+} イオンの置換量が上記範囲 (1 0 ~ 1 5 a t %) に設定されていたものと考えられる。

ところで、実際にプラズマディスプレイパネルを作製する際には、蛍光体層を形成した後に、前面パネルと背面パネルと封着するために通常 4 0 0 °C 程度の温

度で焼成が行われる。即ち、蛍光体層の蛍光体は、2度焼成にさらされることになる。

従来は、この封着時の焼成は、蛍光体層を形成するときの焼成温度（500℃前後）と比べるとかなり低い温度でなされるので、蛍光体材料にあまり影響を及ぼないと考えられていたが、本発明者等は、この2度目の焼成によっても蛍光体層の発光強度にかなり影響が及ぶことを発見した。

そして、このように2度にわたって蛍光体材料が焼成にさらされる場合には、蛍光体材料の Eu^{2+} イオンの置換量を従来より低い8at%以下に設定したものをを用いる方が、蛍光体層の輝度及び発光強度が優れ、特に Eu^{2+} イオンの置換量を1～6at%の範囲に設定することが好ましいことがわかった。

以下、本発明に係る実施の形態6のプラズマディスプレイパネルについて説明する。

図21は、実施形態6の交流面放電型プラズマディスプレイパネルの概略を示す断面図である。図21ではセルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてプラズマディスプレイパネルが構成されている。

この実施の形態6のプラズマディスプレイパネルは、実施の形態2の蛍光体層219に代えて、所定の組成を有する蛍光体材料を含んでなる蛍光体層619を用いて構成した以外は、実施の形態2と同様に構成される。本実施の形態6のプラズマディスプレイパネルは、詳細後述するような所定の組成を有する蛍光体材料を含む蛍光体層619を用いて構成することにより、後述する種々の優れた効果を有する。尚、蛍光体層619は、実施の形態2と同様、ノズルから蛍光体インクを連続的に噴射しながら走査する方法で蛍光体インクを塗布し、焼成することによって形成することができる。

（実施の形態6における蛍光体材料と蛍光体インク及びその塗布について、）

赤色蛍光体材料としては、例えば、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ や $(\text{Y}_a\text{Gd}_{1-a})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ を挙げることができる。

$\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ は、母体材料である YBO_3 を構成するY元素が Eu^{3+} で置換された構造であり、 $(\text{Y}_a\text{Gd}_{1-a})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、母体材料である $(\text{Y}_a\text{Gd}_{1-a})\text{BO}_3$ を構成するY元素及びGd元素が Eu^{3+} で置換された構造である。

緑色蛍光体材料としては、例えば、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ や $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ を挙げることができる。

$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ は、母体材料である Zn_2SiO_4 を構成するZn元素が Mn^{2+} イオンで置換された構造であり、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ は、母体材料である
5 $BaAl_{12}O_{19}$ を構成するBa元素が Mn^{2+} で置換された構造である。

実施の形態6のプラズマディスプレイパネルにおいては、これらの赤色、緑色
蛍光体材料は、一般的に用いられているものをそのまま用いることができる。

一方、青色蛍光体材料としては、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ で表わされるもの
を用いる。母体材料である $BaMgAl_{10}O_{17}$ を構成するBa元素に対する Eu^{2+}
10 の置換量が10～15%程度のものはプラズマディスプレイパネルにおいても既
に用いられているが、本実施の形態では、Ba元素に対する Eu^{2+} の置換量が、
従来よりも低い8at%以下に設定されたものを用いている。

これらの赤、緑、青の各色蛍光体材料粉体は、平均粒径1～7 μm の粒子状の
ものを用いる。

15 蛍光体層を形成するための蛍光体インクのバインダとしては、エチルセルロー
ズやアクリル樹脂を用い（インクの0.1～10重量%）、溶剤としてターピネ
オール（ $C_{10}H_{18}O$ ）を用いることが好ましい。また、これ以外にも、バインダ
ーとしてはPMMAやポリビニルアルコールなどの高分子を、溶剤としてはジエ
チレングリコールメチルエーテルなどの有機溶剤や水を用いる事ができる。

20 このようにして、赤、青、緑の各色蛍光体層を形成した後、背面ガラス基板1
5を焼成炉に入れて、500℃前後の温度で10～20分間焼成する。

この焼成によって、蛍光体インクに含まれる有機バインダあるいはシートの樹
脂が焼失し、蛍光体粒子が膜状に結着してなる蛍光体層619が形成される。

なお、ここでは、蛍光体インクをノズルから吐出させながら走査する方法で蛍
25 光体を配設したが、これ以外に、蛍光体ペーストをスクリーン印刷法で塗布する
方法でも蛍光体を配設することはできる。

またこの他に、各色の蛍光体材料を含有する感光性樹脂のシートを作製し、こ
れを背面ガラス基板15の隔壁18を配した側の面に貼り付け、フォトリソグラ
フィでパターニングし現像することにより不要な部分を除去する方法によっても

蛍光体を配設することができる。

(蛍光体材料の製法について)

上記の各色蛍光体材料は、例えば以下の方法で製造することができる。

青色蛍光体材料である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ の製法：

- 5 まず、原料である炭酸バリウム (BaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、酸化アルミニウム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 及び酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を、(Ba のモル数と Eu のモル数の和) を Mg のモル数と Al のモル数の比が、1 : 1 : 10 となるように混合する。

- 10 ここで、Ba のモル数と Eu のモル数との比率は、目的とする蛍光体の Ba 元素に対する Eu^{2+} イオンの置換量に基づいて設定する。

例えば、Ba 元素に対する Eu^{2+} イオンの置換量を 8 at % に設定する場合、Ba のモル数と Eu のモル数との比率は、92 : 8 である。従って、配合する炭酸バリウムと酸化ユーロピウムと炭酸マグネシウムと酸化アルミニウムのモル比は、92 : 4 : 100 : 500 に定める。

- 15 そして、上記の混合物に、適量のフラックス (AlF_3 , BaCl_2) を加えてボールミルで混合する。そして、弱還元性雰囲気 (H_2 , N_2 中) の下で、1400℃～1650℃の温度で所定時間 (例えば 0.5 時間) 焼成することによって、所定の Eu^{2+} イオンの置換量を持つ $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ の粒子が得られる。

赤色蛍光体材料である $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ の製法：

- 20 原料である水酸化イットリウム $\text{Y}_2(\text{OH})_3$ と硼酸 (H_3BO_3) と酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) を、(Y のモル数 と Eu のモル数の和) と B のモル数との比が、1 : 1 となるように配合する。

ここで、Y のモル数と Eu のモル数との比率は、目的物である蛍光体の Y 元素に対する Eu^{3+} イオンの置換量に基づいて設定する。

- 25 そして、上記の混合物に、適量のフラックスを加えてボールミルで混合する。そして、空気中で、1200℃～1450℃の温度で所定時間 (例えば 1 時間) 焼成することによって、所定の Eu^{3+} イオン置換量を持つ $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$ の粒子が得られる。

緑色蛍光体材料である $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ の製法：

原料である酸化亜鉛 (ZnO)、酸化珪素 (SiO_2) 及び酸化マンガン (Mn_2O_3) を、(Zn のモル数と Mn のモル数との和) と Si のモル数との比が、 $2:1$ になるように配合する。ここで、 Zn のモル数と Mn のモル数との比率は、目的物である蛍光体の Zn 元素に対する Mn^{2+} の置換量に基づいて定める。

- 5 次に、ボールミルで混合する。その後、空气中で $1200^{\circ}C \sim 1350^{\circ}C$ の温度で所定時間 (例えば 0.5 時間) 焼成することによって、所定の Mn^{2+} の置換量を持つ $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ の粒子が得られる。

上記実施の形態6に基づいて、実施例6のプラズマディスプレイパネルを作製した。

- 10 実施例6において、緑色蛍光体材料は、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ (Mn の含有量は 2.3 重量%)、赤色蛍光体は、 $YBO_3:Eu^{3+}$ (Y 元素に対する Eu^{3+} の置換量は 0.1) を用いた。

- また、実施例6において、青色蛍光体材料は、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ であって、母体材料の Ba 元素に対する Eu^{2+} イオンの置換量は、表11のNo. 601~604に示すように、 $0.5, 2.0, 5.0, 8.0$ at%の各値に設定したものをを用いた。

- 20 なお、表11においては、青色蛍光体材料の組成が、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と表現されている。これは $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ と同じ蛍光体を表わすが、母体材料の Ba 元素に対する Eu^{2+} イオンの置換量を示す x 値が式中に記載されているものである。

【表11】

パネルの構成および特性 (蛍光体膜厚: $20\mu m$ 、放電ガス圧: $500Torr$)			
パネル 番号	青色蛍光体材料 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$	色温度無調製輝度 (cd/m^2)	色温度調整輝度 (cd/m^2)
	x		
601	0.005	460	400
602	0.020	500	450
603	0.050	520	460
604	0.080	540	425
605	0.100	550	350

各色蛍光体材料粉体の平均粒径は約 $3\ \mu\text{m}$ 、蛍光体層の焼成温度は 520°C で 10 分間、パネル張り合わせ時の焼成は 460°C で 10 分間行った。また、蛍光体層の膜厚は $20\ \mu\text{m}$ 、放電ガス圧は $500\ \text{Torr}$ に設定した。

5 なお、表 11 のパネル No. 605 は、比較例のプラズマディスプレイパネルに関するものであって、Ba 元素に対する Eu^{2+} イオンの置換量を 10 at% ($x=0.100$) に設定した以外は実施例と同様に作製したプラズマディスプレイパネルである。

このようにして作製した実施例及び比較例の各プラズマディスプレイパネルについて、色温度無調整輝度並びに色温度調整輝度を測定した。

10 色温度無調整輝度とは、3 色に同じ信号を入力させて（即ち 3 色の各放電空間で同等の紫外線を発生させて）白色表示した場合の輝度であり、色温度調整輝度は、各色の信号を調整して色温度 9500 度の白色を表示した場合の輝度である。

これらの輝度の測定は、放電維持電圧 $150\ \text{V}$ 、周波数 $30\ \text{kHz}$ の放電条件で行った。そして、その測定結果は上記表 11 に示されている。

15 表 11 の測定結果を見ると、色温度無調整輝度については、No. 601～604 ($x=0.005\sim0.080$) と比べて No. 605 ($x=0.100$) の方が高い値を示しているが、色温度調整輝度については、No. 605 ($x=0.100$) と比べて No. 601～604 ($x=0.005\sim0.080$) の方が高い値を示している。

20 この結果は、プラズマディスプレイパネルにおいて、青色蛍光体の x 値を従来よりも小さい 0.08 以下に設定することによって、従来よりもパネル輝度を向上できることを示している。

特に No. 602 ($x=0.020$) 及び No. 603 ($x=0.050$) の色温度調整輝度は高い値を示している。

25 この色温度調整輝度の測定は、実際のプラズマディスプレイパネルにおいて画質を向上させるためには白バランスを取る必要があることを考慮して行っており、色温度調整輝度が高いほど画質を保ちながら高い輝度が得られる。

そして、上記のように青色蛍光体材料の x 値を 0.08 以下に設定することにより高いパネル輝度が得られるようになったのは、青色蛍光体材料の発光強度が

高くなったためである。

即ち、プラズマディスプレイパネルで良好な画質を得るには、白バランスで色温度を9000度以上とすることが要求されるが、青色蛍光体材料は、通常、他の色の蛍光体と比べて輝度が低いので、すべての色を同じ信号で点灯させた場合、色温度は6000度前後となり良好な画質が得られない。

色温度を9000度以上とするためには、信号調整を行って、青色と比べて緑色と赤色の輝度を落とす必要があるが、青色の蛍光体の発光強度が高いほど、緑色と赤色の輝度を落とす割合は少なくなり、色温度調整輝度は高い値を得ることができる。

なお、No. 601 ($x=0.005$) では、No. 602 ($x=0.020$) よりも色温度調整輝度は低くなっているが、これは、青色蛍光体材料の Eu^{2+} イオンの量が少なすぎて、紫外線の励起確率が低いためと考えられる。

次に、青色蛍光体材料である $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ について、以下のようにして、 Eu^{2+} イオンの置換量と耐熱性との関係を調べた。

上述した製法で $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ を作製するに際して、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) の添加量を変化させることによって、様々な x 値 (Eu^{2+} イオンの置換量) を持つ $\text{Ba}_{1-x}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_x$ を作製した。

そして、作製した各蛍光体材料を用いて、蛍光体ペーストを作製して基板上に塗布し、空气中で520℃にて10分間焼成することによって、蛍光体層を形成した。そして、形成した蛍光体層を、更に空气中で460℃にて10分間焼成した。

ここで、520℃で焼成する前（未焼成時）、520℃で焼成した後（1回焼成後）、460℃で焼成した後（2回焼成後）において、蛍光体層にUVランプで紫外線を照射しながら蛍光体層の輝度及び発光強度を調べた。

輝度は、輝度計を用いて測定した。発光強度は、分光光度計を用いて蛍光体層からの発光スペクトルを測定し、この測定値から色度の y 値を算出し、この色度の y 値と輝度の測定値とから求めた（輝度／色度の y 値）。

図22A、Bは、この測定結果を示すものであって、図22Aは x 値と相対輝度との関係、図22Bは x 値と相対発光強度を示す特性図である。

図 2 2 A, B において、実線は未焼成時、破線は 1 回焼成後、一点鎖線は 2 回焼成後の特性を示している。また図 2 2 A, B における相対輝度および相対発光強度の値はいずれも、 $x = 0.1$ の蛍光体で未焼成時についての値を 100 としたときの指標で表示してある。

5 図 2 2 A, B の特性図より、以下のことがわかる。

* 1. 未焼成時では、 x 値が大きいほど輝度も高くなっているが、発光強度は x 値が 0.1 付近で最高となっている。

* 2. 1 回焼成後では、輝度は x 値が 0.1 より少し大きいところで最高となっており、発光強度は、 x 値が 0.1 以下の範囲ではほぼ一定の値であるが、 x 値が 0.1 を越えると x 値が増加するに従って低下している。

これより、1 回焼成後の測定結果に基づいて判定すると、従来のように x 値を 0.1 ~ 0.15 程度に設定することが、高性能の蛍光体層を得るの適しているということが導かれる。

しかしながら、2 回焼成後では、輝度は、 x 値が 0.1 より少し小さいところで最高値を示し、 x 値がかなり小さくなくても高い値を保っている。発光強度は、 $x = 0.03 \sim 0.06$ 付近で最も高く、 $x = 0.08$ を越えた範囲ではかなり低下する。この結果から、プラズマディスプレイパネルのように 2 回焼成される蛍光体材料では、 x 値は 0.08 以下、特に 0.01 ~ 0.06、その中でも 0.03 ~ 0.06 の範囲が好ましいことがわかる。

20 特に注目すべきことは、 x 値が 0.08 より大きい範囲と 0.08 以下の範囲とでは、焼成により発光強度に及ぶ影響が逆の傾向を示していることである。即ち、 x 値が 0.08 より大きい範囲では、未焼成時に比べて焼成後の方が発光強度が低くなっているのに対して、 x 値が 0.08 以下の範囲ではむしろ、未焼成時よりも焼成後の方が発光強度が高くなっており、更に 1 回焼成後よりも 2 回焼成後の方が輝度及び発光強度が高くなっている。

25 このような傾向の違いは、蛍光体材料を焼成するに伴って、 Eu^{2+} イオンが酸化される一方、水分などの不純物が除去されたり結晶性が向上し、これが発光強度の向上に寄与するが、 x 値が 0.08 より大きい範囲では、前者の影響の方が大きいのにに対して、 x 値が 0.08 以下では、後者の影響が大きいために生じ

るものと考えられる。

なお、本実施例では、520℃で焼成した後に460℃で焼成する場合について調べたが、500℃程度で焼成した後に350℃程度で焼成する場合や、同程度の温度（例えば460℃）で2回焼成を行う場合においても、ほぼ同様の結果が得られる。

また、図22A, Bでは、520℃で焼成した後に460℃焼成するという2回焼成後までの測定結果を示したが、更に、460℃以下の温度で3回目の焼成を行ってその後に測定を行った場合にも、2回焼成後の結果と同様の傾向を示す結果が得られた。

即ち、図22A, Bの一点鎖線で示されるような2回焼成後の輝度及び発光強度の傾向は、更に焼成を加えてもあまり変動しないことがわかった。

以上の実施の形態6では、Eu²⁺イオンを付活剤として含有する青色蛍光体の例として、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺で表される蛍光体を示したが、本発明はこれに限られず、BaMgAl₁₄O₂₃:Eu²⁺やBa_aSr_{1-a}MgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺といった青色蛍光体を用いる場合においても適用可能である。

即ち、BaMgAl₁₄O₂₃:Eu²⁺では、Ba元素に対するEu²⁺イオンの置換量を、Ba_aSr_{1-a}MgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺では、Ba元素とSr元素の和に対するEu²⁺イオンの置換量を、8at%以下（好ましくは1～6at%）に設定することによって、同様の効果を得ることができる。

また、上記実施の形態では、AC型のプラズマディスプレイパネルを例にとって説明したが、DC型のプラズマディスプレイパネルについても同様のことが言える。

また、上記実施の形態6で説明した青色蛍光体材料は、必ずしもプラズマディスプレイパネルだけに用いられるものではなく、例えば蛍光灯にも用いることができる。そして、その場合も同様の効果を奏する。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によって、高い発光効率を有する高輝度の蛍光体材料、蛍光体材料粉体が提供され、これらをプラズマディスプレイパネルに適用することにより高輝度でかつ高精細のプラズマディスプレイパネルが提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

上記蛍光体層に含まれる青色、赤色及び緑色の蛍光体粒子の少なくとも一色の蛍光体粒子が板状粒子であることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

2. 前記青色の蛍光体粒子が前記板状粒子であって、その板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ で、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ で、板厚に対する板径の比（板径／板厚）が $3\sim 25$ であり、かつ一般式が $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ($0.03\leq x\leq 0.25$) で表される蛍光体を主成分とすることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネル。

3. 前記緑色蛍光体粒子が前記板状粒子であって、その板径が $0.3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ で、板厚が $0.1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ で、板厚に対する板径の比（板径／板厚）が $3\sim 25$ であり、かつ一般式が $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ ($0.01\leq x\leq 0.05$) で表される蛍光体を主成分とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネル。

4. 前記赤色蛍光体粒子が前記板状粒子であって、その平均板径が $0.5\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ 、板厚が $0.2\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 、板厚に対する板径の比（板径／板厚）が $2.5\sim 15$ であり、かつ一般式が $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{BO}_3$ ($0.05\leq x\leq 0.15$) で表される蛍光体を主成分とすることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネル。

5. 前記放電空間は、前記背面パネルにプラズマ溶射法によって形成された隔壁によって仕切られており、前記各蛍光体層は、蛍光体粒子と、溶剤および樹脂バインダーを含んでなる蛍光体インクをノズルから連続的に噴出させて乾燥した後焼成することにより上記隔壁及び上記放電空間の底面に形成されていることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネル。

6. 前記放電空間は、前記背面パネルにプラズマ溶射法によって形成された隔壁によって仕切られており、前記隔壁は、アルミナ (Al_2O_3)、スピネル (M

5 $gO \cdot Al_2O_3$), ジルコン (ZrO_2) からなる群から選ばれた1つの白色材料からなる第1層と、酸化クロム (Cr_2O_3), アルミナ・チタニア ($Al_2O_3 - TiO_2$), 酸化クロム-酸化コバルト ($Cr_2O_3 - CoO$), 酸化クロム-酸化マンガン ($Cr_2O_3 - MnO_2$), 酸化クロム-酸化鉄 ($Cr_2O_3 - Fe_2O_3$) からなる群から選ばれた1つの黒色材料からなる第2層とを含んでなることを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイパネル。

7. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイパネルの製造方法であって、

10 前記蛍光体粒子、溶剤、樹脂バインダ及び分散剤を含む蛍光体インクをノズルから噴出させて前記蛍光体層を形成する工程を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

8. 前記蛍光体インクの粘度を15～1000センチポイズに調整したことを特徴とする請求項7記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

9. 前記樹脂バインダーが、エチルセロース又はアクリル樹脂であることを特徴とする請求項8記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

10. 一般式 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光体、一般式 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}Mg_2Al_{12}O_{22}$ で表される蛍光体、一般式 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}Mg_4Al_8O_{18}$ で表される蛍光体及び一般式 $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_5Al_{18}O_{35}$ で表される蛍光体からなる群から選ばれたいずれか1つからなり、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ でかつ層状をしたことを特徴とするプラズマディスプレイパネル用青色蛍光体材料。

11. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

25 前記蛍光体層を構成する青色蛍光体は、 $0.01 \leq x \leq 0.1$ であるとしたときに、一般式 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ で表される蛍光体、一般式 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}Mg_2Al_{12}O_{22}$ で表される蛍光体、一般式 $Ba_{2(1-x)}Eu_{2x}Mg_4Al_8O_{18}$ で表さ

れる蛍光体及び一般式 $Ba_{3(1-x)}Eu_{3x}Mg_5Al_{18}O_{35}$ で表される蛍光体からなる群から選ばれた、一種又は二種以上の蛍光体を含むことを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

5 12. 蛍光体粒子と、前記蛍光体粒子の平均粒径より小さい平均粒径の非発光白色粒子とを含むことを特徴とする蛍光体材料粉体。

13. 上記蛍光体粒子の平均粒径が $1.5\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であり、上記非発光白色粒子の平均粒径が $1.5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項12記載の蛍光体材料粉体。

10 14. 上記蛍光体粒子の平均粒径が、上記非発光白色粒子の平均粒径の2倍以上であることを特徴とする請求項12記載の蛍光体材料粉体。

15. 上記蛍光体粒子の平均粒径が、上記非発光白色粒子の平均粒径の5倍以上であることを特徴とする請求項12記載の蛍光体材料粉体。

15 16. 粒子の粒径分布の平均粒径を A 、最小粒子を d_{min} 、最大粒径を d_{max} とし、 $x = 100A / (A + d_{max} - d_{min})$ で表される x (%) を粒径集中度と定義したとき、上記蛍光体粒子または上記非発光白色粒子の少なくともいずれかの粒径分布の粒径集中度が 50% 以上 100% 以下であることを特徴とする請求項12記載の蛍光体材料粉体。

20 17. 粒子の粒径分布の平均粒径を A 、最小粒子を d_{min} 、最大粒径を d_{max} とし、 $x = 100A / (A + d_{max} - d_{min})$ で表される x (%) を粒径集中度と定義したとき、上記蛍光体粒子または上記非発光白色粒子の少なくともいずれかの粒径分布の粒径集中度が 80% 以上 100% 以下であることを特徴とする請求項12記載の蛍光体材料粉体。

18. 上記非発光白色粒子の総数が、上記蛍光体粒子の総数よりも少ないことを特徴とする請求項12記載の蛍光体材料粉体。

25 19. 上記蛍光体粒子が、紫外線で励起され可視光を発光することを特徴とする請求項12から18のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

20. 上記蛍光体粒子は、一般式が $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ で表される青色蛍光体からなることを特徴とする請求項12から19のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

21. 上記蛍光体粒子は、一般式が $(Zn_{1-x}Mn_x)SiO_4$ で表される緑色蛍光体からなることを特徴とする請求項12から19のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
- 5 22. 上記蛍光体粒子は、一般式が $Ba_{1-x}Mn_xAl_{12}O_{19}$ で表される緑色蛍光体からなることを特徴とする請求項12から19のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
23. 上記蛍光体粒子は、一般式が $Y_{1-x}Eu_xBO_3$ で表される赤色蛍光体からなることを特徴とする請求項12から19のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
- 10 24. 上記蛍光体粒子は、一般式が $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yBO_3$ で表される赤色蛍光体からなることを特徴とする請求項12から19のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
25. 上記蛍光体粒子の粒子形状が球状もしくは略球状であることを特徴とする請求項12から24のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
- 15 26. 上記非発光白色粒子の粒子形状が球状もしくは略球状であることを特徴とする請求項12から25のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
27. 上記非発光白色粒子が、 Al_2O_3 であることを特徴とする請求項12から26のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
28. 上記非発光白色粒子が、 TiO_2 であることを特徴とする請求項12から26のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。
- 20 29. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、
- 25 前記蛍光体層が請求項12から28記載のいずれかの蛍光体材料粉体を含んでなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。
30. 前記蛍光体層の膜厚が $5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項29記載のプラズマディスプレイパネル。
31. 蛍光体粒子の集合体からなる蛍光体材料粉体であって、前記蛍光体粒子の粒径分布におけるピーク粒径を D_p としたときに、ピーク粒径 D_p 以上の粒径

を有する蛍光体粒子の分布数（分布数量）が、ピーク粒径 D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の分布数よりも小さいことを特徴とする蛍光体材料粉体。

5 32. ピーク粒径 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の分布数が、ピーク粒径 D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の分布数の70%以下である請求項31記載の蛍光体材料粉体。

33. ピーク粒径 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の分布数が、ピーク粒径 D_p 以下の粒径を有する蛍光体粒子の分布数の50%以下である請求項31記載の蛍光体材料粉体。

10 34. 蛍光体粒子の集合体からなる蛍光体材料粉体であって、前記蛍光体粒子の粒径分布における、ピークの粒径を D_p 、最小粒径を D_{min} 、最大粒径を D_{max} としたときに、 $D_{max}-D_p$ が、 D_p-D_{min} よりも小さくなるような粒度分布を有することを特徴とする蛍光体材料粉体。

15 35. 上記($D_{max}-D_p$)が、上記(D_p-D_{min})の0.5倍よりも小さくなるような粒度分布を有することを特徴とする請求項34記載の蛍光体材料粉体。

36. 上記($D_{max}-D_p$)が、上記(D_p-D_{min})の0.3倍よりも小さくなるような粒度分布を有することを特徴とする請求項34記載の蛍光体材料粉体。

20 37. 上記粒径分布におけるピーク粒径 D_p が、 $1.5\mu m$ 以上 $5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項31～36のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

38. 上記蛍光体粒子が紫外線で励起され可視光を発光する蛍光体からなることを特徴とする請求項31～37のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

25 39. 上記蛍光体粒子が、一般式が $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ で表される青色発光蛍光体からなることを特徴とする請求項31～38のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

40. 上記蛍光体粒子が、一般式が $(Zn_{1-x}Mn_x)SiO_4$ で表される緑色発光蛍光体からなることを特徴とする請求項31～38のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

41. 上記蛍光体粒子が、一般式が $Ba_{1-x}Mn_xAl_{12}O_{19}$ で緑色発光蛍光体か

らなることを特徴とする請求項 3 1 ～ 3 8 のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

4 2. 上記蛍光体粒子が一般式が $Y_{1-x}Eu_xBO_3$ で表される赤色発光蛍光体からなることを特徴とする請求項 3 1 ～ 3 8 のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

5 4 3. 上記蛍光体粒子が、一般式が $Y_{1-x-y}Gd_xEu_yBO_3$ で表される赤色発光蛍光体であることを特徴とする請求項 3 1 ～ 3 8 のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

4 4. 上記蛍光体粒子の形状が球状もしくは略球状であることを特徴とする請求項 3 1 ～ 4 3 のいずれかに記載の蛍光体材料粉体。

10 4 5. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか 1 色の蛍光体粒子を含む蛍光体層が形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

前記蛍光体層が請求項 3 1 ～ 4 4 のうちのいずれか 1 項に記載の蛍光体材料粉体を含んでなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

15 4 6. 前記蛍光体層の膜厚が $5 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 4 5 記載のプラズマディスプレイパネル。

4 7. 組成が一般式 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMg_xAl_bO_c:Eu_x$ で表され、該一般式中の x が 0.08 以下、0.01 以上であることを特徴とする蛍光体材料。

20 4 8. 上記一般式中の x が 0.075 以下、0.02 以上であることを特徴とする請求項 4 7 記載の蛍光体材料。

4 9. 上記一般式中の x が 0.06 以下、0.03 以上であることを特徴とする請求項 4 7 記載の蛍光体材料。

5 0. 上記一般式中の y が 0.2 以下、0.01 以上であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 4 9 のいずれかに記載の蛍光体材料。

25 5 1. 上記一般式中の y が 0.15 以下、0.02 以上であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 4 9 のいずれかに記載の蛍光体材料。

5 2. 上記一般式中の y が 0.1 以下、0.02 以上であることを特徴とする請求項 4 7 ～ 4 9 のいずれかに記載の蛍光体材料。

5 3. 上記一般式中の x と y が、 $0.2 \geq x + y \geq 0.05$ を満足するように

設定されていることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 2 のいずれかに記載の蛍光体材料。

5 5 4. 上記一般式中の x と y が、 $0.15 \geq x + y \geq 0.09$ を満足するように設定されていることを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 2 のいずれかに記載の蛍光体材料。

5 5 5. 上記一般式中の a が 1、 b が 1 0、 c が 1 7 であることを特徴とする請求項 4 7 記載の蛍光体材料。

5 5 6. 上記一般式中の a が 1、 b が 1 4、 c が 2 3 であることを特徴とする請求項 4 7 記載の蛍光体材料。

10 5 7. 上記蛍光体材料は、紫外線で励起され可視光を発光することを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 6 のいずれかに記載の蛍光体材料。

5 5 8. 上記蛍光体材料は、波長が 2 0 0 n m 以下の真空紫外線で励起され可視光を発光することを特徴とする請求項 4 7 ～ 5 6 のいずれかに記載の蛍光体材料。

15 5 9. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか 1 色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

20 上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層において、該蛍光体粒子が請求項 4 7 ～ 5 8 のうちのいずれか 1 項に記載の蛍光体材料を含んでなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

6 0. 上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、少なくとも 1 回の 4 0 0 °C 以上の焼成工程を経て作製されたことを特徴とする請求項 5 9 に記載のプラズマディスプレイパネル。

25 6 1. 上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、少なくとも 1 回の 5 0 0 °C 以上の焼成工程を経て作製されたことを特徴とする請求項 5 9 に記載のプラズマディスプレイパネル。

6 2. 上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、少なくとも 2 回以上の焼成工程を経て作製されたことを特徴とする請求項 5 9 に記載のプラズマディスプレイパネル。

63. 上記青色の蛍光体粒子を含む蛍光体層は、2回目の焼成温度が1回目の焼成温度よりも低いことを特徴とする請求項62記載のプラズマディスプレイパネル。

5 64. 母体材料中の一部が Eu^{2+} イオンで置換されてなる蛍光体材料であって、その置換対象となる元素に対して Eu^{2+} イオンの置換量が8at%以下であることを特徴とする蛍光体材料。

65. 上記蛍光体材料において、上記置換対象となる元素に対する Eu^{2+} イオンの置換量が1～6at%であることを特徴とする請求項64記載の蛍光体材料。

10 66. 母体材料である $\text{BaMgAl}_y\text{O}_z$ のBa元素の一部が Eu^{2+} イオンによって置換されてなる蛍光体材料であって、Baに対する Eu^{2+} イオンの置換量が8at%以下であることを特徴とする蛍光体材料。

67. 上記蛍光体材料において、Baに対する Eu^{2+} イオンの置換量が1～6at%であることを特徴とする請求項66記載の蛍光体材料。

15 68. 上記母体材料である $\text{BaMgAl}_y\text{O}_z$ におけるyの値が10、zの値が17であることを特徴とする請求項66又は67記載の蛍光体材料。

69. 上記母体材料である $\text{BaMgAl}_y\text{O}_z$ におけるyの値が14、zの値が23であることを特徴とする請求項66又は67記載の蛍光体材料。

20 70. 互いに対向するように設けられた前面パネルと背面パネルとの間に複数の放電空間が形成され、上記各放電空間には青色、赤色及び緑色のうちのいずれか1色の蛍光体粒子を含む蛍光体層形成されてなるプラズマディスプレイパネルであって、

上記蛍光体層に含まれる青色の蛍光体粒子が、請求項66～69記載のうちのいずれか1つの蛍光体材料からなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

25 71. 基板上に蛍光体層を形成する方法であって、

母体材料である $\text{BaMgAl}_y\text{O}_z$ のBa元素の一部が Eu^{2+} イオンによって置換されてなりかつ、Baに対する Eu^{2+} イオンの置換量が8at%以下である蛍光体材料を、バインダと共に前記基板上に配設する蛍光体配設ステップと、

前記蛍光体材料が配設された基板を焼成する焼成ステップとからなることを特

徴とする蛍光体層の形成方法。

7 2. 前記蛍光体配設ステップは、

前記蛍光体材料からなる粒子とバインダとを混合したインクまたはシートを、
前記基板上にコートする工程であることを特徴とする請求項 7 1 記載の蛍光体層
5 の形成方法。

7 3. 第 1 のパネル基板上に、母体材料である $BaMgAl_2O_4$ の Ba 元素の
一部が Eu^{2+} イオンによって置換されてなりかつ、Ba に対する Eu^{2+} イオンの
置換量が 1 ~ 6 at % である蛍光体材料を、バインダと共に配設する蛍光体配設
ステップと、

10 蛍光体材料を配設した第 1 のパネル基板を焼成する焼成ステップと、

前記焼成ステップ後の第 1 のパネルに第 2 のパネル基板を重ねて封着する封着
ステップとを備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

7 4. 前記蛍光体配設ステップでは、

前記蛍光体材料からなる粒子とバインダとを混合してなるインクまたはシート
15 を、第 1 のパネル基板上に配設することを特徴とする請求項 7 3 記載のプラズマ
ディスプレイパネルの製造方法。

7 5. 前記封着ステップでは、

前記焼成ステップ後の第 1 のパネルに第 2 のパネル基板を封着剤を介して重ね、
焼成することによって封着することを特徴とする請求項 7 3 または 7 4 記載のプ
ラズマディスプレイパネルの製造方法。
20

図1A

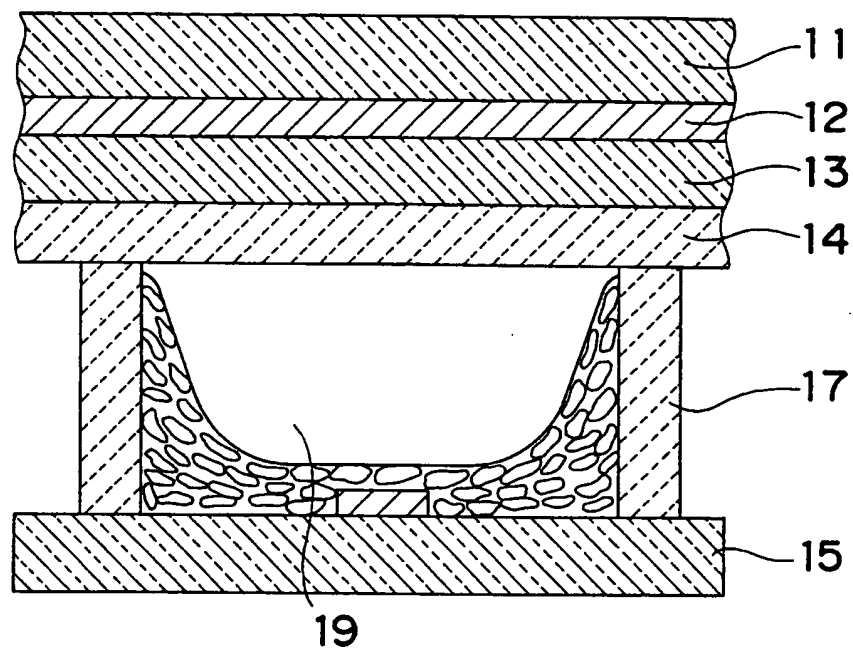


図1B

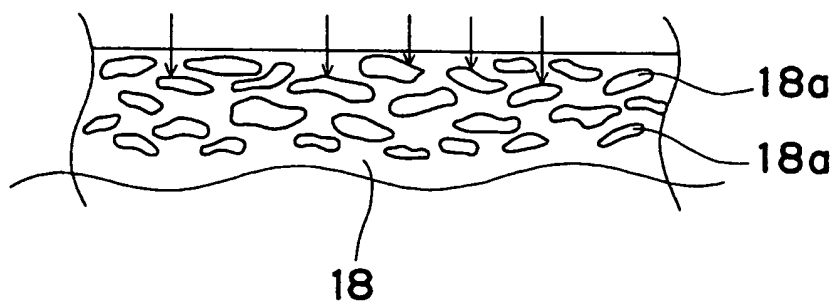


図1C

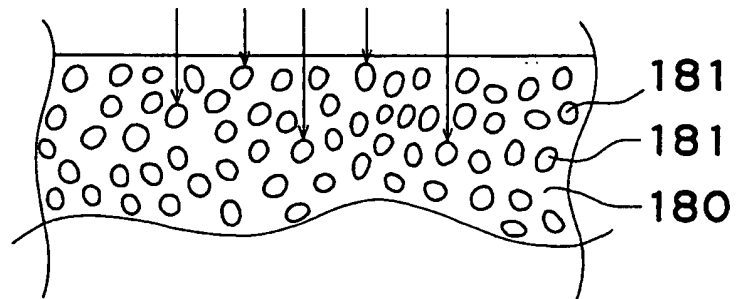
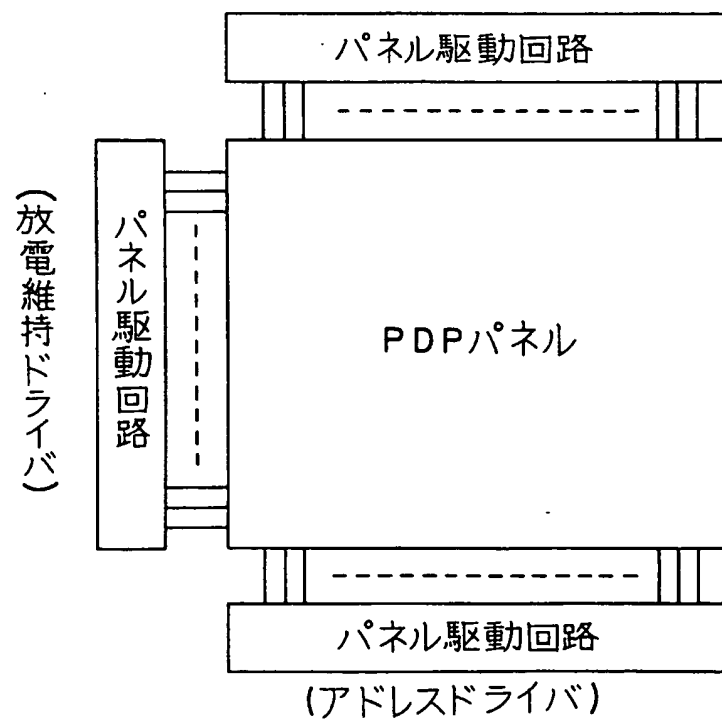
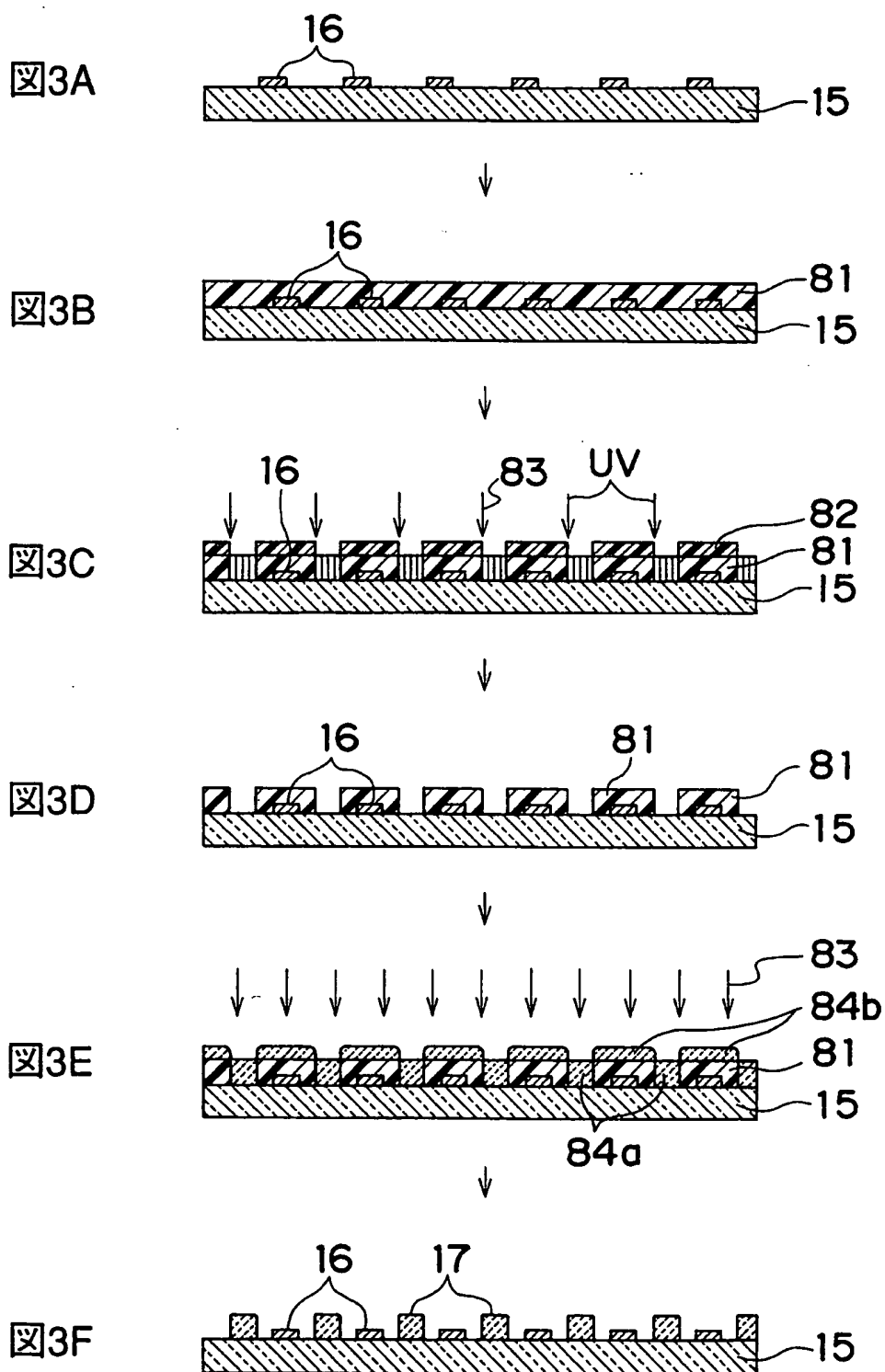


図2



3/18



4/18

図4

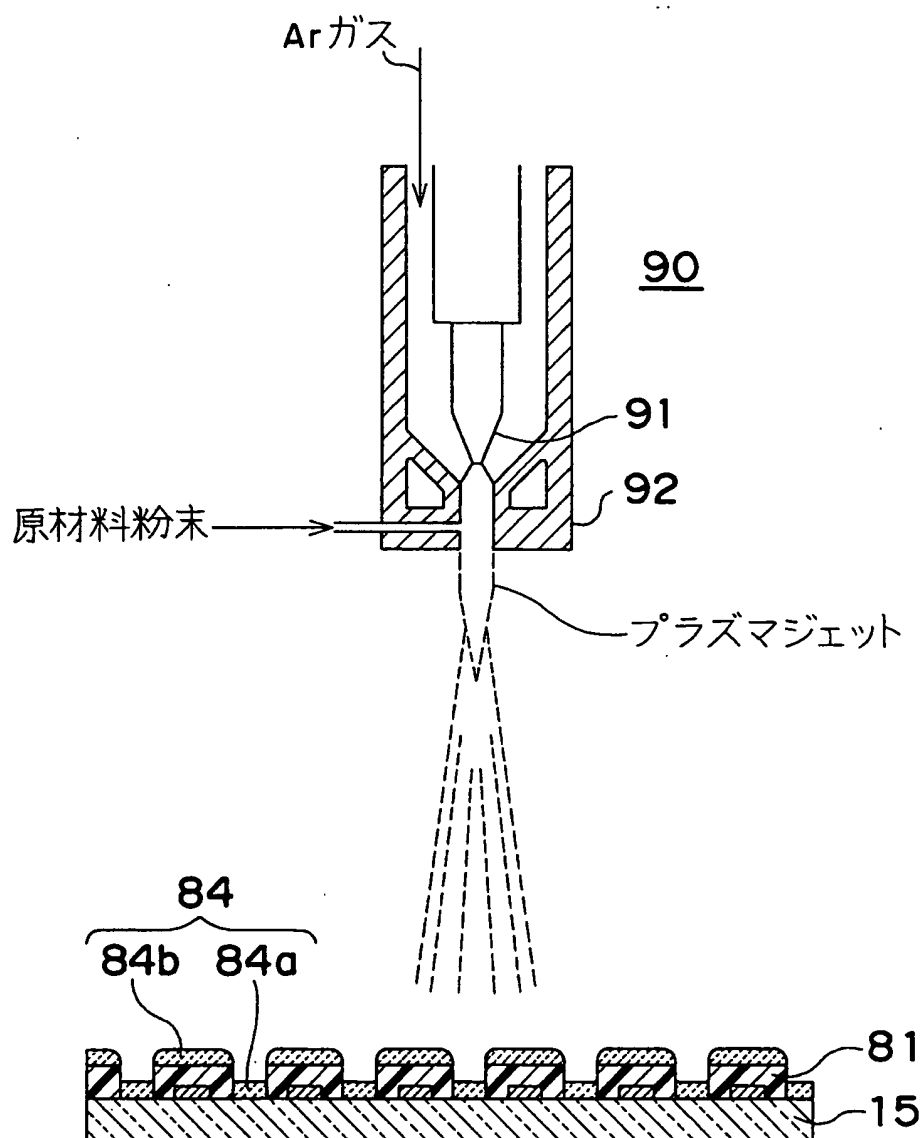
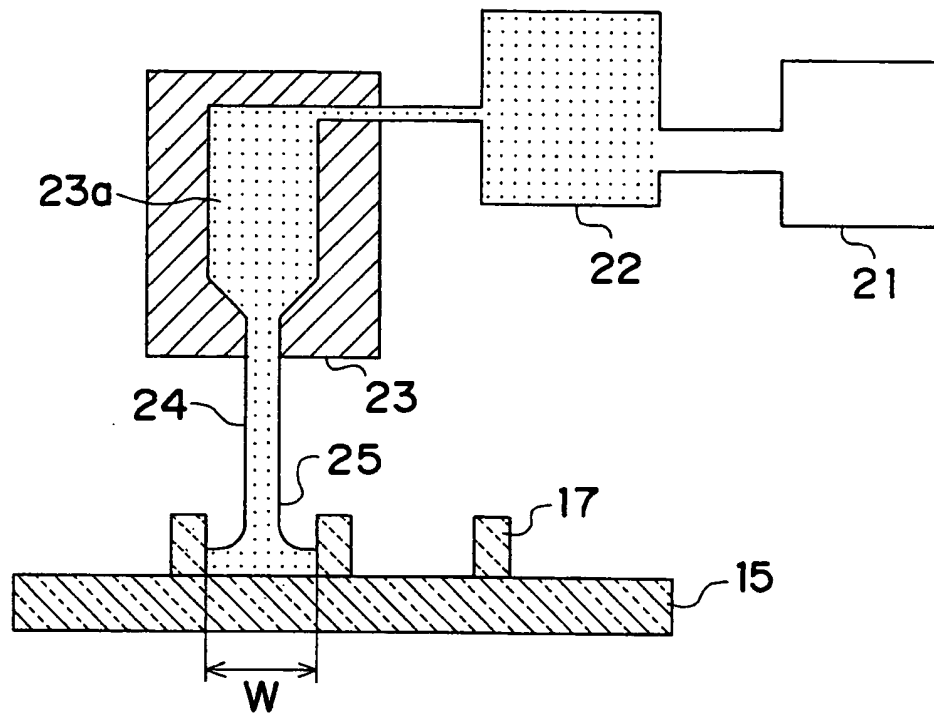


図5

20

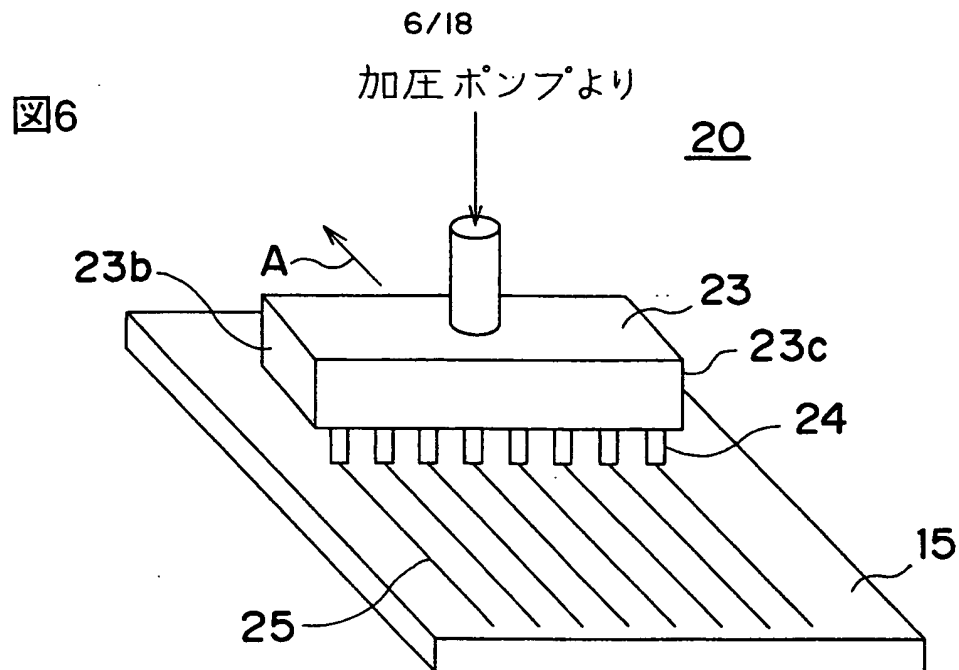
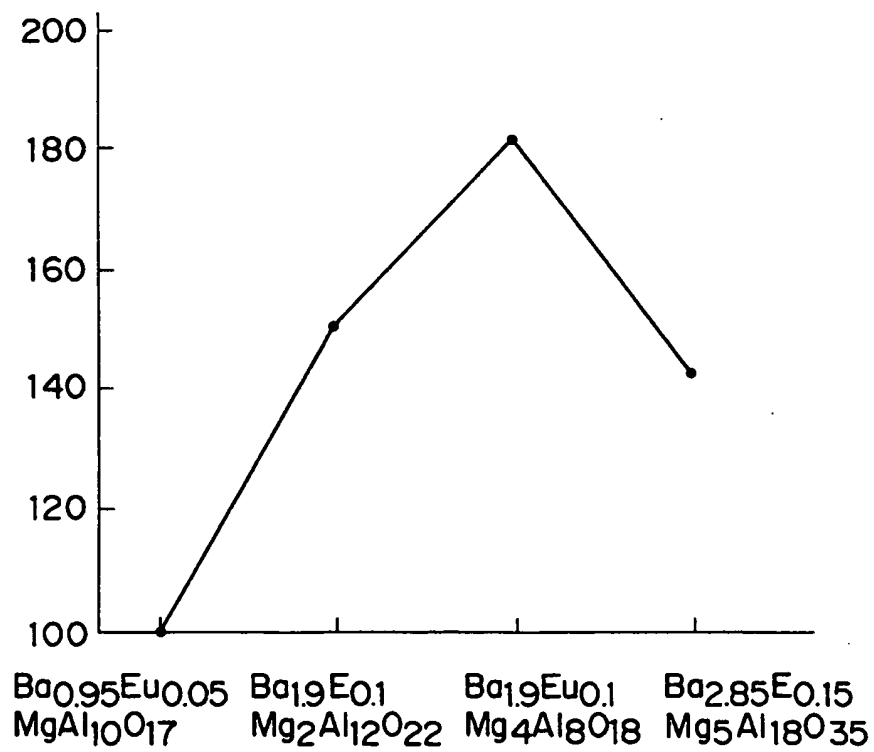


図7



7/18

図8A

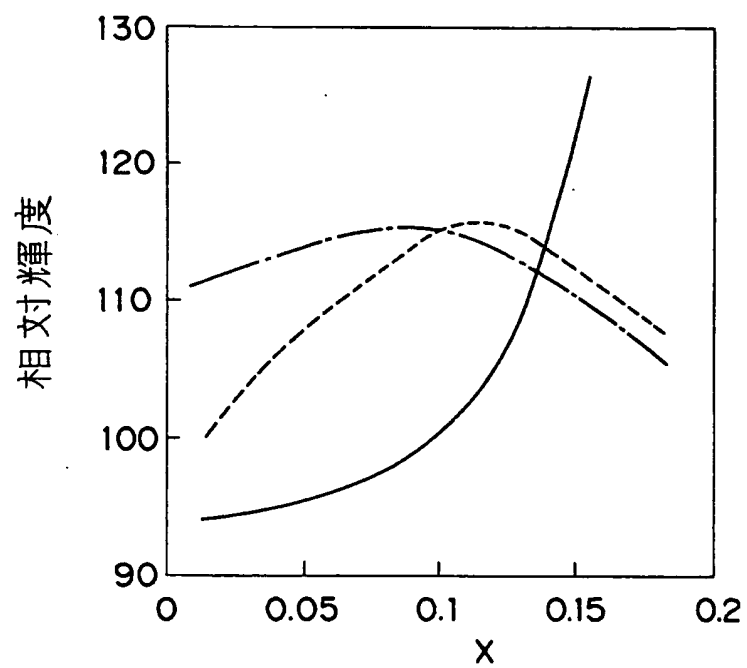


図8B

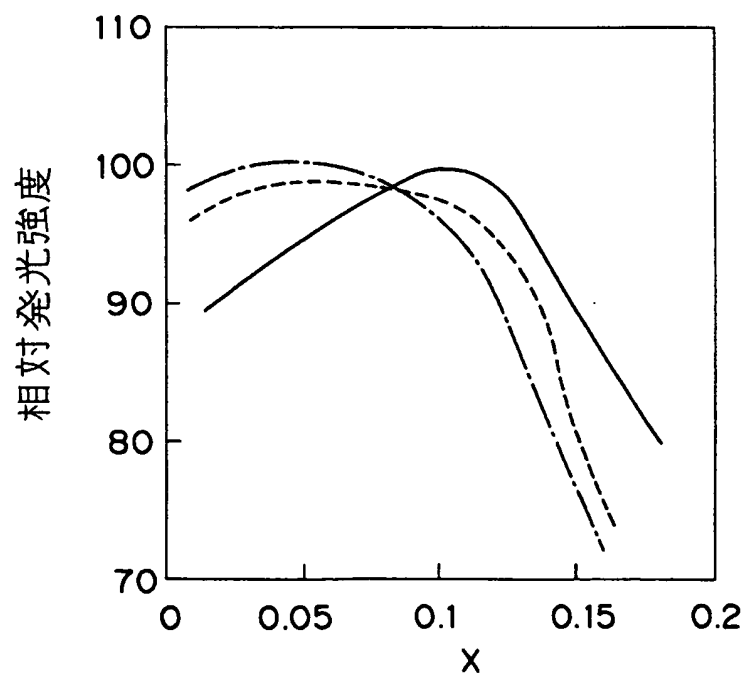


図9

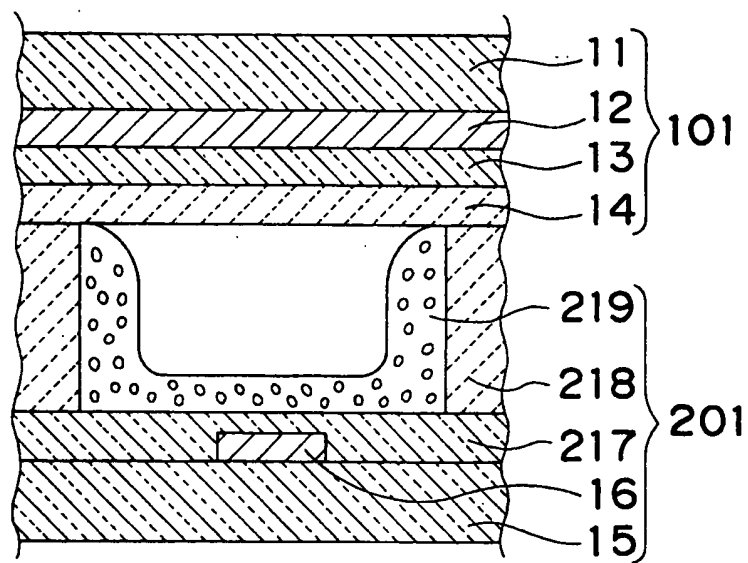
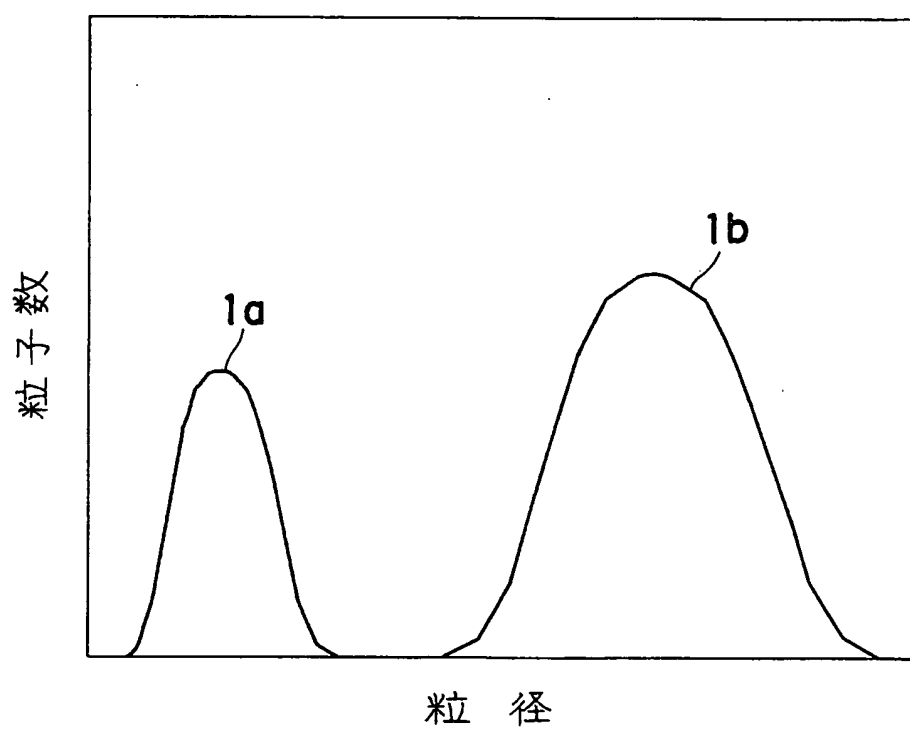


図10

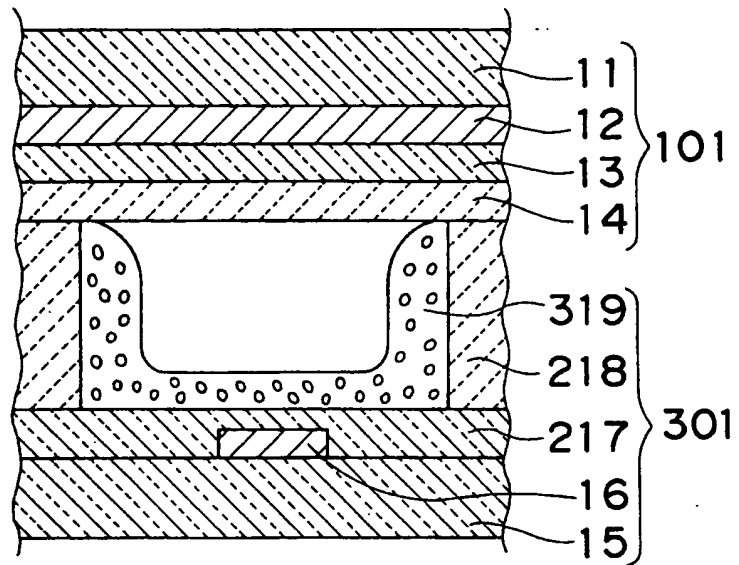
1a 非発光白色粒子

1b 蛍光体粒子



10/18

図11



11/18

図12

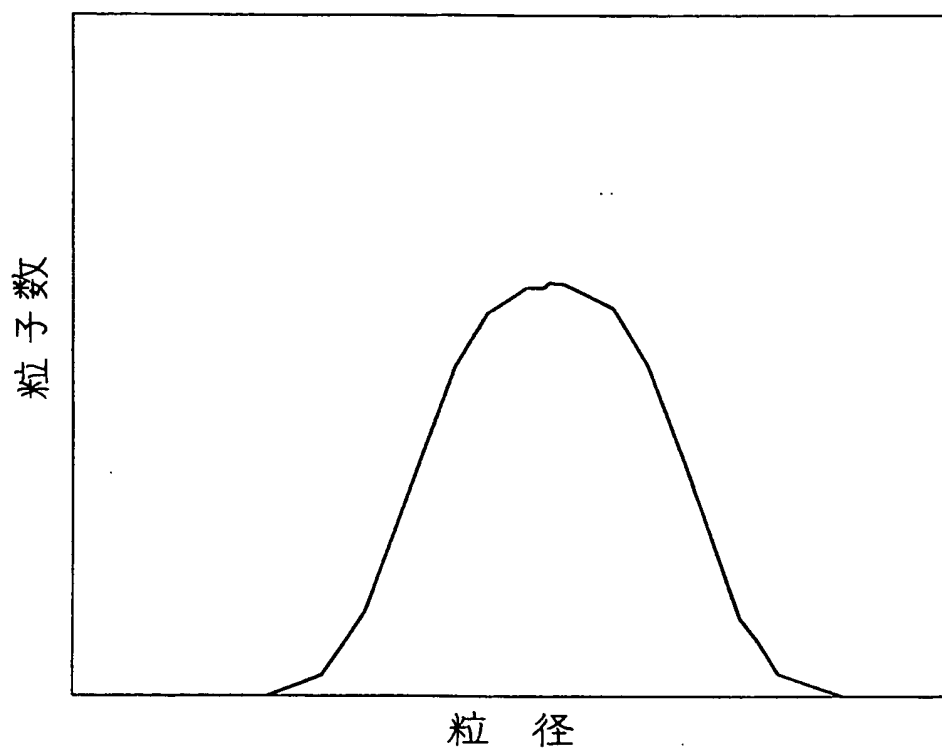


図13

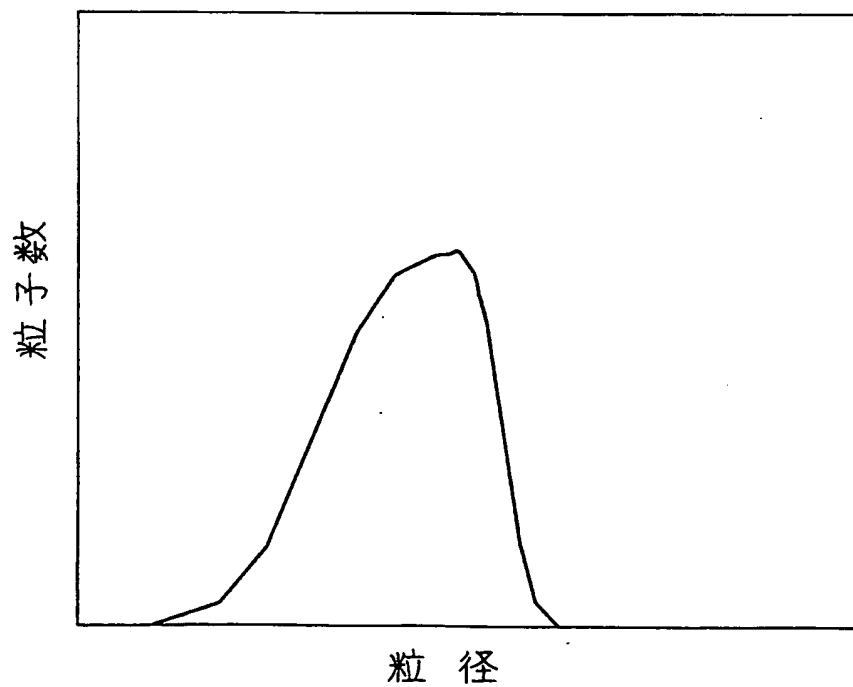


図14

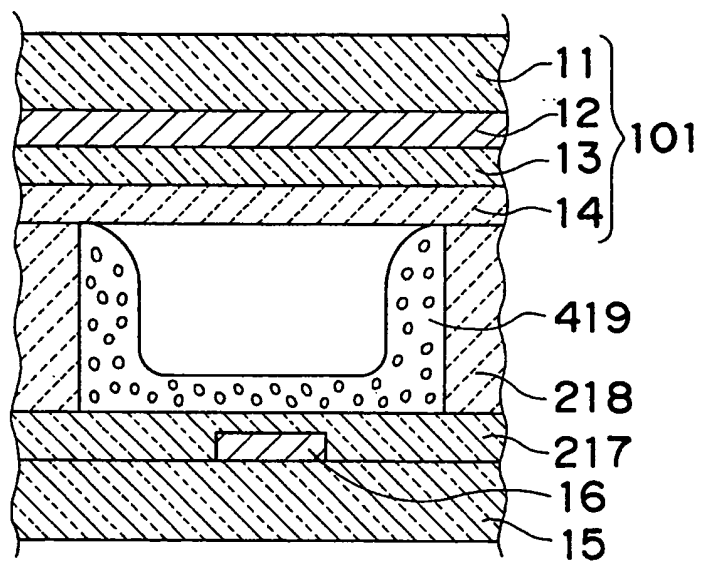
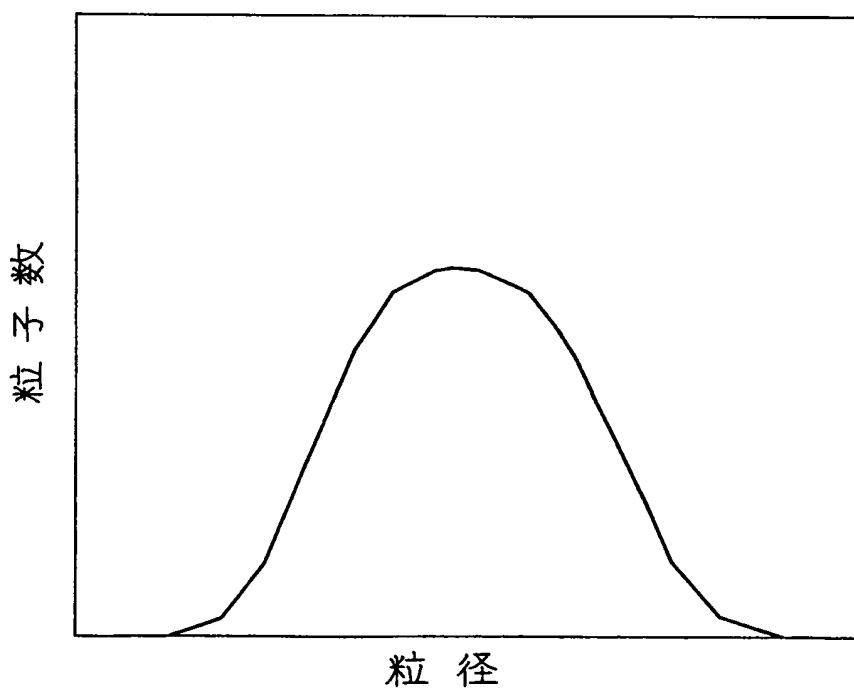


図15



13/18

図16A

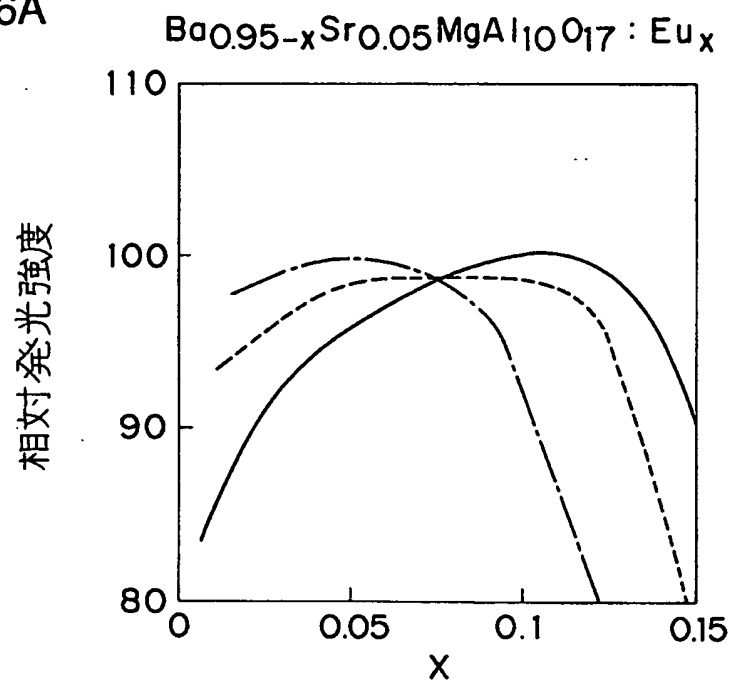
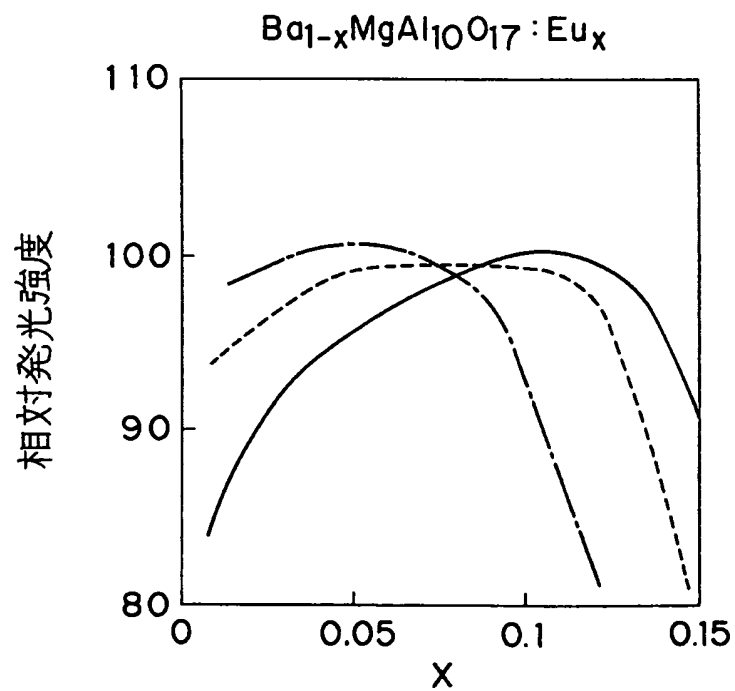


図16B



14/18

図17

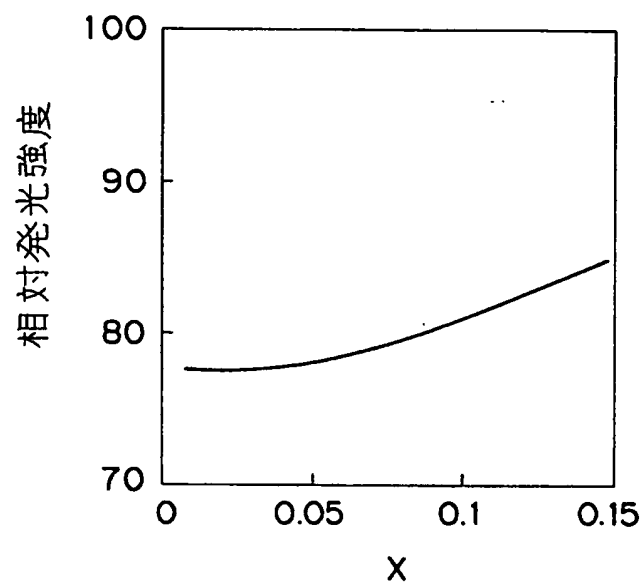
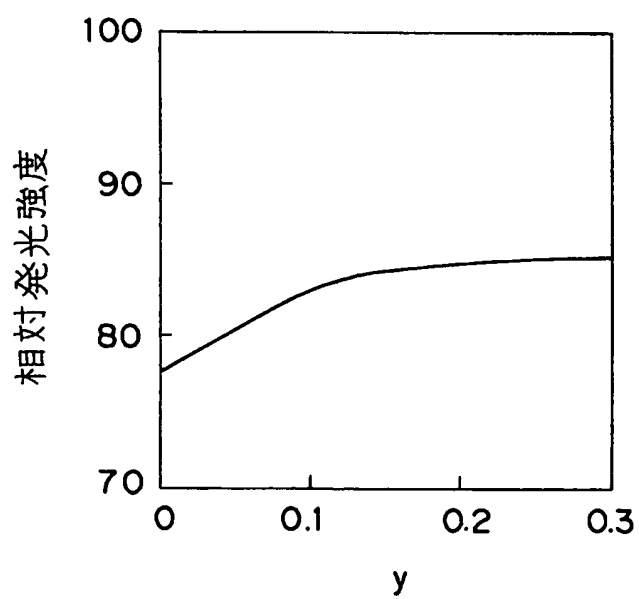


図18



15/18

図19

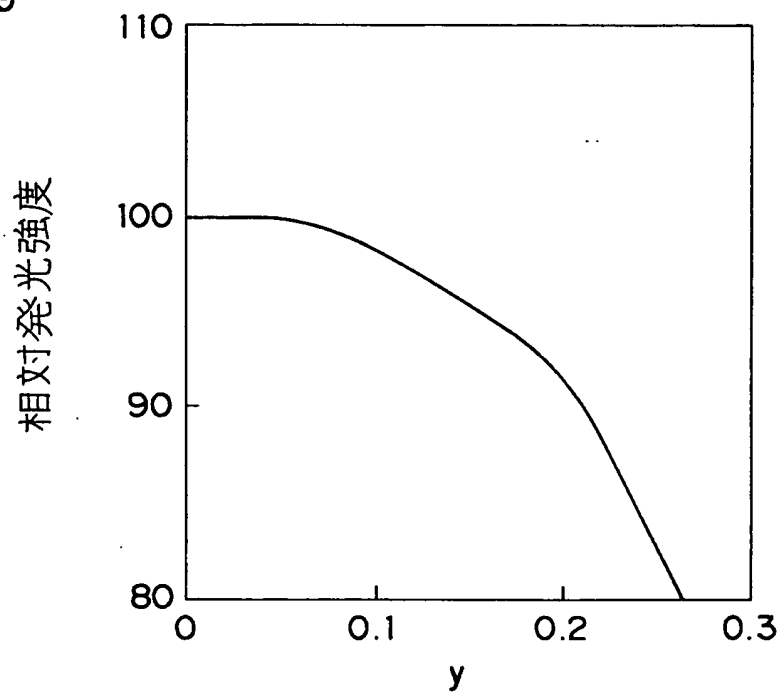


図20

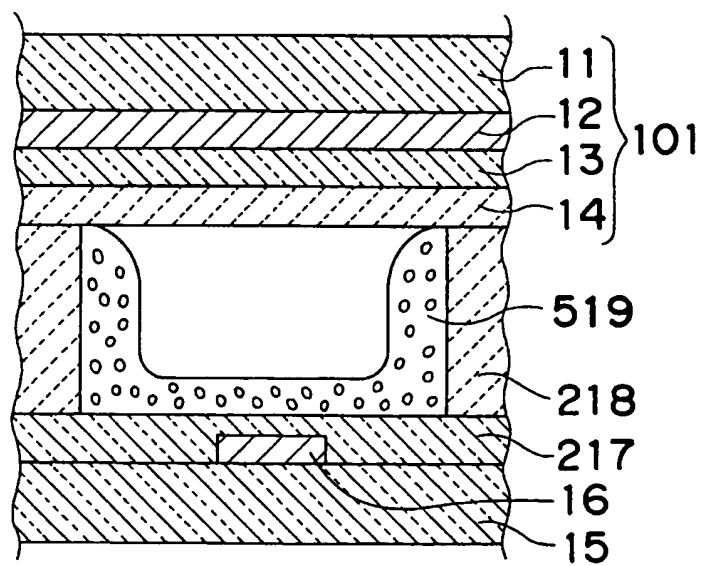
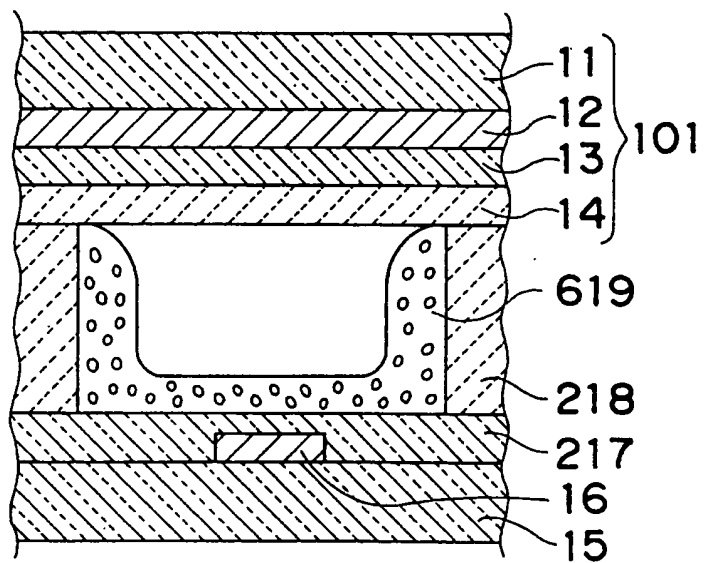


図21



17/18

図22A

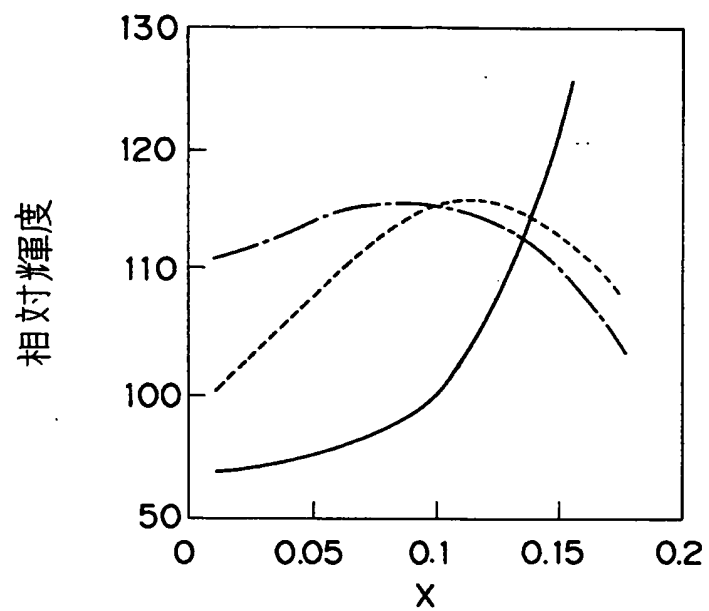


図22B

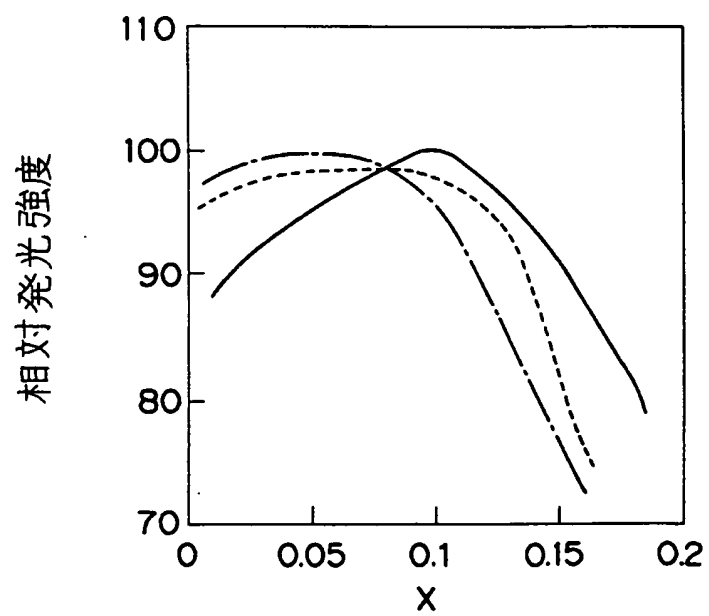
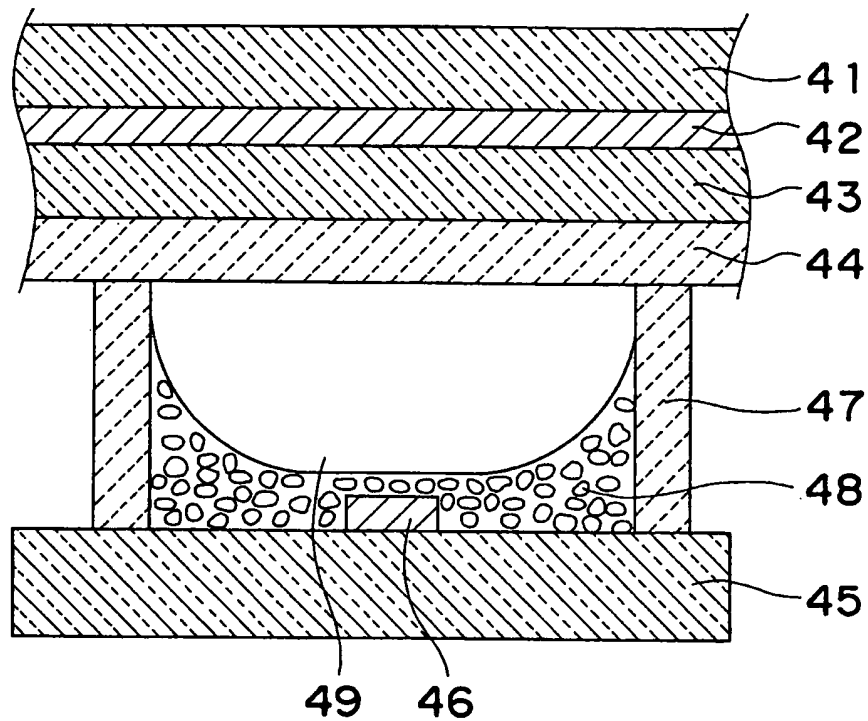


図23



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01J11/02, H01J17/49, H01J9/227, H01J1/62, C09K11/64, C09K11/80, C09K11/78, C09K11/59

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01J11/00-02, H01J17/04, H01J17/49, H01J9/227, H01J1/62-64, C09K11/64, C09K11/80, C09K11/78, C09K11/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-184253, A (General Electric Co.), 12 August, 1991 (12. 08. 91), Full text & EP, 425830, A & HU, 55567, T & US, 5045752, A & CA, 202859, A & DE, 69010306, E	12, 14-15, 18-19, 27
X	JP, 8-269448, A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 15 October, 1996 (15. 10. 96), Par. No. [0036] ; Fig. 1	31-33, 38, 44
X	Par. Nos. [0009], [0010] ; Table 1 (Family: none)	64-65
X	JP, 7-245062, A (Fujitsu Ltd.), 19 September, 1995 (19. 09. 95), Par. No. [0009]	1
Y	Par. No. [0009]	5-6, 25, 44
X	Par. Nos. [0012] to [0016] ; Figs. 2, 3	31-33, 37-38, 45
Y	Par. Nos. [0012] to [0016] ; Figs. 2, 3 (Family: none)	39-44, 46

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
5 February, 1999 (05. 02. 99)Date of mailing of the international search report
16 February, 1999 (16. 02. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 61-258891, A (Matsushita Electronics Corp.), 17 November, 1986 (17. 11. 86), Page 4, upper left column, lines 4 to 8 Page 4, upper left column, lines 4 to 8 (Family: none)	47, 50, 57-58 48-49, 51-52, 59-62
X	JP, 59-102979, A (Matsushita Electronics Corp.), 14 June, 1984 (14. 06. 84), Page 3, lower right column, lines 1 to 18 & JP, 92028757, B	64-65
A	JP, 47-39840, B1 (Westinghouse Electric Corp.), 7 October, 1972 (07. 10. 72), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP, 8-162019, A (Toray Industries, Inc.), 21 June, 1996 (21. 06. 96), Full text ; Fig. 1 (Family: none)	1, 5-9, 21-24, 71-75
Y	JP, 2-223132, A (Narumi China Corp.), 5 September, 1990 (05. 09. 90), Page 2, lower left column, line 8 to lower right column, line 11 & US, 5209688, A & KR, 9406293, B1	6
Y	JP, 5-234520, A (NEC Corp.), 10 September, 1993 (10. 09. 93), Par. Nos. [0013] to [0016] ; Fig. 1 (Family: none)	1, 5-6, 10-12, 14-17, 19-30
Y	JP, 6-150830, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 May, 1994 (31. 05. 94), Par. No. [0025] ; Fig. 3 (Family: none)	5-6
Y	JP, 9-59617, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 4 March, 1997 (04. 03. 97), Par. Nos. [0014] to [0017] (Family: none)	10-11
Y	JP, 9-40945, A (Kasei Optonix, Ltd.), 10 February, 1997 (10. 02. 97), Par. Nos. [0019] to [0033] (Family: none)	12, 14-17, 19-30
Y	JP, 9-63482, A (Fujitsu Ltd.), 7 March, 1997 (07. 03. 97), Full text ; Fig. 2 (Family: none)	31, 34-35, 37-46
Y	JP, 52-144385, A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 1 December, 1977 (01. 12. 77), Page 2, upper left column, line 10 to page 3, upper right column, line 3 & JP, 84043507, B	10-11, 64-75

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-21916, A (Du Pont K.K.), 24 January, 1995 (24. 01. 95), Par. No. [0026] & TW, 223693, A & EP, 613166, A1 & US, 5385631, A & EP, 742572, A2 & CN, 1091857, A	21, 24, 40, 43, 66-67, 69-70
Y	JP, 9-151372, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10. 06. 97), Par. No. [0058] Par. Nos. [0025] to [0028], [0063]	10-11, 20 1, 5-6, 25, 39, 44, 55, 68
A	Par. Nos. [0026] to [0028], [0063] (Family: none)	2-4
X	JP, 3-221583, A (Toshiba Lighting & Technology Corp.), 30 September, 1991 (30. 09. 91), Page 4, lower right column, line 16 to page 5, upper left column, line 5	12, 27-28
Y	Page 1, lower left column, lines 6 to 10 (Family: none)	19-26, 29-30
Y	JP, 8-287835, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 1 November, 1996 (01. 11. 96), Par. Nos. [0008] to [0017] (Family: none)	12, 19, 21-25, 29-30
Y	JP, 8-134443, A (Toshiba Corp.), 28 May, 1996 (28. 05. 96), Par. No. [0008] ; Fig. 4	25-26
Y	Full text ; Fig. 4 & US, 8134443, A & US, 5644193, A & US, 5808409, A & US, 5814932, A	31, 37-38, 44
A	JP, 8-115673, A (Kasei Optonix, Ltd.), 7 May, 1996 (07. 05. 96), Par. Nos. [0002] to [0008] (Family: none)	1-75
P, X	JP, 10-130638, A (Toray Industries, Inc.), 19 May, 1998 (19. 05. 98), Par. Nos. [0009] to [0012], [0017], [0030] to [0035] (Family: none)	7-9
A	JP, 10-154466, A (Toshiba Corp.), 9 June, 1998 (09. 06. 98), Par. Nos. [0008] to [0017] ; Figs. 1 to 3, 5 to 7 (Family: none)	1-75

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04976

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-6 pertain to a plasma display having a phosphor layer formed from platy phosphor particles.

Claims 7-9 pertain to a process for producing a plasma display which comprises jetting a phosphor material through a nozzle to form a phosphor layer.

Claims 10, 11, and 47-63 pertain to an aluminate phosphor containing barium as a base material.

Claims 12-30 pertain to a phosphor material containing phosphor particles mixed with unluminescent white particles having a smaller average particle diameter than those.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04976

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Claims 31-33 and 34-46 pertain to the phosphor material in which the phosphor particles have such a particle diameter distribution that the number of phosphor particles having a particle diameter not smaller than the peak particle diameter D_p is smaller than that of phosphor particles having a particle diameter not larger than the peak particle diameter D_p .

Claims 64-65, 66-70, 71-72, and 73-75 pertain to the phosphor material in which an element as part of the base materials has been replaced with Eu^{2+} ions.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ H01J11/02, H01J17/49, H01J9/227, H01J1/62 C09K11/64, C09K11/80, C09K11/78, C09K11/59		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁸ H01J11/00-02, H01J17/04, H01J17/49, H01J9/227, H01J1/62-64, C09K11/64, C09K11/80, C09K11/78, C09K11/59		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 3-184253, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 12. 8月. 1991 (12. 08. 91) 全文 & EP, 425830, A & HU, 55567, T & US, 5045752, A & CA, 202859, A & DE, 69010306, E	12, 14-15, 18-19, 27
X X	J P, 8-269448, A (日亜化学工業株式会社) 15. 10月. 1996 (15. 10. 96) 段落番号【0036】、図1 段落番号【0009】-【0010】、表1 (ファミリーなし)	31-33, 38, 44 64-65
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05. 02. 99	国際調査報告の発送日 16.02.99	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小島 寛史	2 G 9707
電話番号 03-3581-1101 内線 3226		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 7-245062, A (富士通株式会社)	
Y	19. 9月. 1995 (19. 09. 95)	
X	段落番号【0009】	1
	段落番号【0009】	5-6, 25, 44
Y	段落番号【0012】 - 【0016】, 図2-3	31-33,
		37-38, 45
	段落番号【0012】 - 【0016】, 図2-3	39-44, 46
	(ファミリーなし)	
X	J P, 61-258891, A (松下電子工業株式会社)	
Y	17. 11月. 1986 (17. 11. 86)	
	第4頁左上欄第4行目-第8行目	47, 50, 57-58
	第4頁左上欄第4行目-第8行目	48-49, 51-52,
	(ファミリーなし)	59-62
X	J P, 59-102979, A (松下電子工業株式会社)	
	14. 6月. 1984 (14. 06. 84)	
	第3頁右下欄第1行目-第18行目	64-65
	& J P, 92028757, B	
A	J P, 47-39840, B1 (ウエスチングハウス・エレクトロ ック・コーポレーション).	
	7. 10月. 1972 (07. 10. 72)	1-6
	全文	
	(ファミリーなし)	
Y	J P, 8-162019, A (東レ株式会社)	
	21. 6月. 1996 (21. 06. 96)	1, 5-9, 21-24,
	全文, 図1 (ファミリーなし)	71-75
Y	J P, 2-223132, A (鳴海製陶株式会社)	
	5. 9月. 1990 (05. 09. 90)	6
	第2頁左下欄第8行目-右下欄第11行目	
	& US, 5209688, A & KR, 9406293, B1	
Y	J P, 5-234520, A (日本電気株式会社)	
	10. 9月. 1993 (10. 09. 93)	1, 5-6, 10-12,
	段落番号【0013】 - 【0016】, 図1 (ファミリーなし)	14-17, 19-30
Y	J P, 6-150830, A (松下電器産業株式会社)	
	31. 5月. 1994 (31. 05. 94)	5-6
	段落番号【0025】, 図3 (ファミリーなし)	
Y	J P, 9-59617, A (松下電器産業株式会社)	
	4. 3月. 1997 (04. 03. 97)	10-11
	段落番号【0014】 - 【0017】 (ファミリーなし)	
Y	J P, 9-40945, A (化成オプトニクス株式会社)	
	10. 2月. 1997 (10. 02. 97)	12, 14-17
	段落番号【0019】 - 【0033】 (ファミリーなし)	, 19-30
Y	J P, 9-63482, A (富士通株式会社)	
	7. 3月. 1997 (07. 03. 97)	31, 34-35,
	全文, 図2 (ファミリーなし)	37-46

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 52-144385, A (大日本塗料株式会社) 1. 12月. 1977 (01. 12. 77) 第2頁左上欄第10行目-第3頁右上欄第3行目 & J P, 84043507, B	10-11, 64-75
Y	J P, 7-21916, A (デュポン株式会社) 24. 1月. 1995 (24. 01. 95) 段落番号【0026】 & TW, 223693, A & EP, 613166, A1 & US, 5385631, A & EP, 742572, A2 & CN, 1091857, A	21, 24, 40, 43, 66-67, 69-70
Y	J P, 9-151372, A (松下電器産業株式会社) 10. 6月. 1997 (10. 06. 97) 段落番号【0058】 段落番号【0025】-【0028】, 【0063】	10-11, 20 1, 5-6, 25, 39, 44, 55, 68 2-4
A	段落番号【0026】-【0028】, 【0063】 (ファミリーなし)	
X	J P, 3-221583, A (東芝ライテック株式会社) 30. 9月. 1991 (30. 09. 91) 第4頁右下欄第16行目-第5頁左上欄第5行目	12, 27-28
Y	第1頁左下欄第6行目-第10行目 (ファミリーなし)	19-26, 29-30
Y	J P, 8-287835, A (大日本印刷株式会社) 1. 11月. 1996 (01. 11. 96) 段落番号【0008】-【0017】 (ファミリーなし)	12, 19, 21-25, 29-30
Y	J P, 8-134443, A (株式会社東芝) 28. 5月. 1996 (28. 05. 96) 段落番号【0008】, 図4	25-26
Y	全文, 図4 & US, 8134443, A & US, 5644193, A & US, 5808409, A & US, 5814932, A	31, 37-38, 44
A	J P, 8-115673, A (化成オプトニクス株式会社) 7. 5月. 1996 (07. 05. 96) 段落番号【0002】-【0008】 (ファミリーなし)	1-75
P, X	J P, 10-130638, A (東レ株式会社) 19. 5月. 1998 (19. 05. 98) 段落番号【0009】-【0012】, 【0017】, 【0030】-【0035】 (ファミリーなし)	7-9
A	J P, 10-154466, A (株式会社東芝) 9. 6月. 1998 (09. 06. 98) 段落番号【0008】-【0017】, 図1-3, 5-7 (ファミリーなし)	1-75

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第2ページの第Ⅱ欄の続き）

- ・請求の範囲12-30は、蛍光体粒子より平均粒径の小さい非発光白色粒子を混入した蛍光体材料に関するものである。
- ・請求の範囲31-33, 34-46は、蛍光体粒子の粒径分布を、ピーク粒径 D_p 以上の粒径を有する蛍光体粒子の分布数がピーク粒径 D_p 以下のそれよりも小さくなるようにした蛍光体材料に関するものである。
- ・請求の範囲64-65, 66-70, 71-72, 73-75は、母体材料の一部の元素を Eu^{2+} イオンで置換した蛍光体材料に関するものである。

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときこの国際調査機関は認めた。

- ・請求の範囲 1 - 6 は、板状の蛍光体粒子によって蛍光体層を形成したプラズマディスプレイに関するものである。
- ・請求の範囲 7 - 9 は、蛍光体材料をノズルから噴出することによって蛍光体層を形成するプラズマディスプレイの製造方法に関するものである。
- ・請求の範囲 10, 11, 47 - 63 は、Ba を母体材料に含むアルミン酸塩蛍光体に関するものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第Ⅲ欄 要約(第1ページの5の続き)

本発明は主として、プラズマディスプレイの輝度および色度の改善を目的とした蛍光体層の改良に関する。蛍光体層に板状の蛍光体粒子を用いる、あるいは、蛍光体粒子の粒径分布を適当にすることで、蛍光体粒子の充填率を高くする。また、母体材料としてBaを含み、Euを付活材としたアルミン酸塩蛍光体においては、母体材料の組成比を適当にすることで発光中心であるEuの量を制御し、Euの置換量を適当にすることで耐熱性を改善し、Srの置換量を適当にすることで耐久性の改善を行う。